

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-020412

(43)Date of publication of application : 23.01.2002

(51)Int.Cl.

C08F 4/622  
C08F 10/02

(21)Application number : 2000-207385

(71)Applicant : JAPAN POLYOLEFINS CO LTD

(22)Date of filing : 07.07.2000

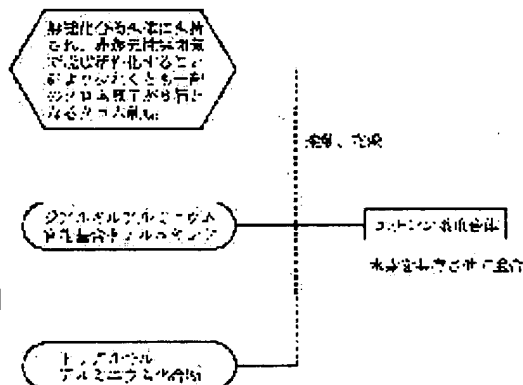
(72)Inventor : MONOI HISASHI  
TORIGOE HIDENOBU

## (54) CATALYST FOR ETHYLENE POLYMERIZATION, ETHYLENE POLYMER, AND METHOD FOR PRODUCING THE POLYMER

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for highly efficiently producing an ethylene polymer suited for blow moldings, especially large blow moldings, excellent in creeping resistance and environmental stress cracking resistance(ESCR).

**SOLUTION:** There are provided a catalyst for ethylene polymerization comprising (A) a solid catalyst component prepared by allowing an inorganic oxide support to carry a chromium compound at least a part of the chromium atoms of which can be converted into hexavalent chromium atoms when activated by firing in a non-reducing atmosphere, (B) a dialkylaluminum-functional-group- containing alkoxide, and (C) a trialkylaluminum; a method for producing an ethylene polymer by using the catalyst; and to obtain an ethylene polymer obtained by the method and suited for blow moldings.



\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

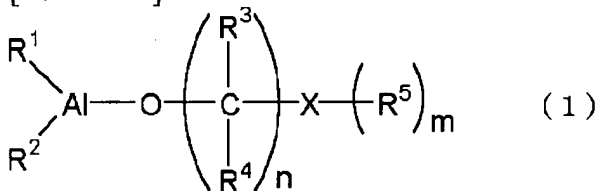
---

[Claim(s)]

[Claim 1] A solid chromium catalyst ingredient which supports a chromium compound in which at least some chromium atoms serve as 6 values from the following component (A), (B), and (C) by carrying out calcination activation in becoming catalyst for ethylene system polymerization: (A) nonreducible atmosphere to an inorganic oxide carrier, (B) A dialkyl aluminum functional group content alkoxide, (C) trialkylaluminium.

[Claim 2] An ingredient (B) is a general formula (1).

[Formula 1]



(Among a formula,  $R^1$  and  $R^2$  may be the same, or may differ from each other, and) An alkyl group with 1-18 carbon atoms is expressed, and  $R^3$  and  $R^4$  may be the same or may differ from each other, An alkyl group with a hydrogen atom and 1-18 carbon atoms is expressed respectively, and  $R^3$  and  $R^4$  may connect and may form the ring, X expresses an oxygen atom or a nitrogen atom, n is an integer of 1-12, and m is 1 when X is an oxygen atom, When X is a nitrogen atom, are 2, and  $R^5$  expresses an alkyl group with 1-18 carbon atoms, or an aryl group with 6-18 carbon atoms, It may connect with  $R^3$  or  $R^4$  and the ring may be formed, and when X is a nitrogen atom, the ring may be formed with X. It is a dialkyl aluminum functional group content alkoxide shown, and an ingredient (C) is a general formula (2).

[Formula 2]

(among a formula,  $R^6$ ,  $R^7$ , and  $R^8$  may be the same, or may differ from each other, and express an alkyl group with 1-18 carbon atoms.) -- the catalyst for an ethylene system polymerization according to claim 1 which is the trialkylaluminum shown.

[Claim 3]The catalyst for an ethylene system polymerization according to claim 1 or 2 acquired by contacting a solid chromium catalyst ingredient of an ingredient (A) to a dialkyl aluminum functional group content alkoxide of an ingredient (B), and trialkylaluminum of an ingredient (C).

[Claim 4]The catalyst for an ethylene system polymerization according to any one of claims 1 to 3 acquired by contacting a solid chromium catalyst ingredient of an ingredient (A) to a dialkyl aluminum functional group content alkoxide of an ingredient (B), and trialkylaluminum of an ingredient (C) in an inert hydrocarbon solvent, removing a solvent, and drying.

[Claim 5]After a solid chromium catalyst ingredient of an ingredient (A) contacted a dialkyl aluminum functional group content alkoxide of an ingredient (B) in an inert hydrocarbon solvent, The catalyst for an ethylene system polymerization according to any one of claims 1 to 4 acquired by contacting trialkylaluminum of an ingredient (C), removing a solvent and drying.

[Claim 6]The catalyst for an ethylene system polymerization according to any one of claims 1 to 5 whose specific surface area of a solid chromium catalyst ingredient of an ingredient (A) is more than  $350\text{-m}^2/\text{g}$ .

[Claim 7]An ingredient [ as opposed to a chromium atom of following (1) - (3):(1) ingredient (A) in a rate of a dialkyl aluminum functional group content alkoxide of a solid chromium catalyst ingredient of an ingredient (A), and an ingredient (B), and trialkylaluminum of an ingredient (C) ] (B). or claim 1 with which a mole ratio [ as opposed to 0.2-6, and (3) ingredients (B) in a sum total mole ratio / as opposed to a chromium atom of 0.1-5, and (2) ingredients (A) in a mole ratio of an ingredient (C) / of an ingredient (B) and an ingredient (C) ] of an ingredient (C) fills relation between 0.1-10 -- or. A catalyst for an ethylene system polymerization given in either of 6.

[Claim 8]A manufacturing method of an ethylene system polymer making hydrogen live together and polymerizing ethylene using the catalyst for an ethylene system polymerization according to any one of claims 1 to 7.

[Claim 9]Hydrogen concentration ( $H_c$ ; mass %) and ethylene concentration ( $ET_c$ ; mass %) in the liquid phase are following formulas. : [Equation 1]A manufacturing method of the ethylene system polymer according to claim 8 which performs a liquid phase polymerization on the conditions with which the relation of  $1.0 \times 10^{-6} \leq H_c/ET_c \leq 1.0 \times 10^{-2}$  is filled.

[Claim 10]Hydrogen content pressure ( $H_p$ ;MPa) and an ethylene partial pressure ( $ET_p$ ;MPa) in the gaseous phase are following formulas. : [Equation 2]A manufacturing method of the ethylene system polymer according to claim 8 which performs a vapor phase polymerization on the conditions with which the relation of  $1.0 \times 10^{-4} \leq H_p/ET_p \leq 1.0$  is filled.

[Claim 11]An ethylene system polymer for [ HLMFR / which is obtained by a manufacturing method of the ethylene system polymer according to any one of claims 8 to 10 ] blow molding products of  $0.935 - 0.955 \text{ g/cm}^3$  in 1-100g/10 minutes, and density.

[Claim 12]An ethylene system polymer for [ HLMFR / which is obtained by a manufacturing method of the ethylene system polymer according to any one of claims 8

to 10 ] large-sized blow molding products of 0.940 - 0.950 g/cm<sup>3</sup> in 1-15g/10 minutes, and density.

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacturing method of the catalyst for an ethylene system polymerization, and an ethylene system polymer. The solid chromium catalyst ingredient from which at least some chromium atoms serve as 6 values by being supported by the inorganic oxide carrier and carrying out calcination activation in nonreducible atmosphere in more detail, It is related with the manufacturing method of the ethylene system polymer which polymerizes by making hydrogen coexist with ethylene using the catalyst for an ethylene system polymerization which consists of a dialkyl aluminum functional group content alkoxide and trialkylaluminum, and its catalyst. The ethylene system polymer obtained by this invention is excellent in creep resistance and environmental stress cracking resistance (it may be hereafter written as ESCR.), fits blow molding products, and fits large-sized blow molding products above all.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although the ethylene system polymer is generally widely used as a resin material of various kinds of mold goods, the characteristics demanded by the forming process and use differ. For example, although a molecular weight is comparatively low for the product fabricated by injection molding process and the polymer which has narrow molecular weight distribution is suitable, a molecular weight is comparatively high for the product fabricated by blow molding, inflation molding, etc., and the large polymer of molecular weight distribution fits it.

[0003] By being supported by the inorganic oxide carrier and conventionally, using the chromium catalyst (what is called a Phillips catalyst) from which at least some chromium atoms serve as 6 values by carrying out calcination activation in nonreducible atmosphere, It is publicly known that blow molding and the ethylene system polymer of large molecular weight distribution suitable for especially large-sized blow molding are obtained.

[0004] However, much more quality improvement is demanded in recent years about the ethylene system polymer suitable for a gas tank and large-sized blow molding products like a large-sized drum. When a blow molding thing is manufactured using the ethylene system polymer which has the large molecular weight distribution acquired by the above-mentioned chromium catalyst, it is hard to say that this molded product can satisfy the demand of the customer who demands the physical properties which creep resistance and ESCR were not enough and were excellent in both the characteristics.

[0005] Although the method of obtaining an ethylene system polymer using the catalyst which processed the Phillips catalyst by hydrocarbyl aluminum hydrocarbyl oxide is indicated by JP,51-17993,A, the disposal method by hydrocarbyl aluminum hydrocarbyl oxide is not specified. Although hydrogen is made to live together at the time of a polymerization in order to control a molecular weight, it is not indicated about raising the creep resistance and ESCR of a polymer which were obtained by hydrogen introduction.

[0006] It is supported by the inorganic oxide carrier and the way at least some chromium

atoms obtain an ethylene system polymer combining an organoaluminium compound to the chromium catalyst (Phillips catalyst) used as 6 values is well known by carrying out calcination activation in nonreducible atmosphere. Although the method of obtaining an ethylene system polymer using the catalyst which added trialkylaluminium to JP,36-22144,B at the time of the polymerization by a Phillips catalyst, or was processed by trialkylaluminium is indicated, It is not indicated about raising the creep resistance and ESCR of a polymer which were produced by making hydrogen live together at the time of a polymerization.

[0007]The catalyst which becomes JP,2-105806,A from a Phillips catalyst and two kinds of organoaluminium compounds (a denaturation organoaluminium compound and hydrocarbyl aluminum hydrocarbyl oxide including aluminum-O-aluminum combination), The catalyst which also becomes JP,2-185506,A from a Phillips catalyst and two kinds of organoaluminium compounds (organoaluminium compound which has a denaturation organoaluminium compound and Si-O-aluminum combination including aluminum-O-aluminum combination). The method of using and obtaining an ethylene system polymer is indicated. although hydrogen is made to live together at the time of a polymerization in order to control a molecular weight by these methods, the creep resistance and ESCR of a polymer which were obtained by hydrogen introduction are raised -- nothing is indicated if thing Seki is carried out.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]There is a technical problem of this invention in providing the manufacturing method of the catalyst which canceled the above-mentioned problem and was excellent in creep resistance and ESCR and which manufactures efficiently the ethylene system polymer which fitted especially blow molding products and fitted large-sized blow molding products above all, and the ethylene system polymer using the catalyst.

[0009]

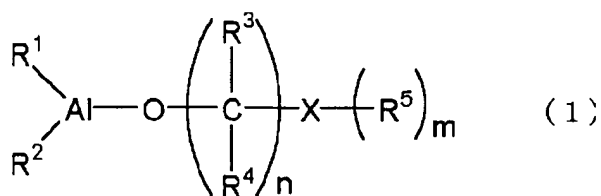
[Means for Solving the Problem]This invention persons are supported by inorganic oxide carrier as a result of inquiring wholeheartedly in light of the above-mentioned problems, A solid chromium catalyst ingredient from which at least some chromium atoms serve as 6 values by carrying out calcination activation in nonreducible atmosphere, Said technical problem was solved using a catalyst which consists of a dialkyl aluminum functional group content alkoxide and trialkylaluminium with a manufacturing method of an ethylene system polymer which polymerizes by making hydrogen coexist with ethylene.

[0010]That is, this invention provides an ethylene system polymer for blow molding products of a catalyst for an ethylene system polymerization of following the [1] - [7], and a manufacturing method of an ethylene system polymer of - [10] and [8][11] - [12].

[0011][1] A solid chromium catalyst ingredient which supports a chromium compound in which at least some chromium atoms serve as 6 values from the following component (A), (B), and (C) by carrying out calcination activation in becoming catalyst for ethylene system polymerization:(A) nonreducible atmosphere to an inorganic oxide carrier, (B) A dialkyl aluminum functional group content alkoxide, (C) trialkylaluminium.

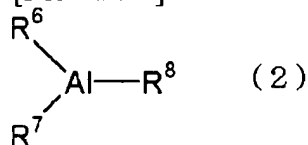
[0012][2] an ingredient (B) -- general formula (1)

[Formula 3]



(Among a formula,  $\text{R}^1$  and  $\text{R}^2$  may be the same, or may differ from each other, and) An alkyl group with 1-18 carbon atoms is expressed, and  $\text{R}^3$  and  $\text{R}^4$  may be the same or may differ from each other, An alkyl group with a hydrogen atom and 1-18 carbon atoms is expressed respectively, and  $\text{R}^3$  and  $\text{R}^4$  may connect and may form the ring, X expresses an oxygen atom or a nitrogen atom, n is an integer of 1-12, and m is 1 when X is an oxygen atom, When X is a nitrogen atom, are 2, and  $\text{R}^5$  expresses an alkyl group with 1-18 carbon atoms, or an aryl group with 6-18 carbon atoms, It may connect with  $\text{R}^3$  or  $\text{R}^4$  and the ring may be formed, and when X is a nitrogen atom, the ring may be formed with X. It is a dialkyl aluminum functional group content alkoxide shown, and an ingredient (C) is a general formula (2).

[Formula 4]



(among a formula,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$ , and  $\text{R}^8$  may be the same, or may differ from each other, and express an alkyl group with 1-18 carbon atoms.) -- catalyst for an ethylene system polymerization of the aforementioned [1] statement which is the trialkylaluminum shown.

[0013][3] The catalyst for an ethylene system polymerization the above [1] or given in [2] acquired by contacting the solid chromium catalyst ingredient of an ingredient (A) to the dialkyl aluminum functional group content alkoxide of an ingredient (B), and the trialkylaluminum of an ingredient (C).

[4] The solid chromium catalyst ingredient of an ingredient (A) is contacted to the dialkyl aluminum functional group content alkoxide of an ingredient (B), and the trialkylaluminum of an ingredient (C) in an inert hydrocarbon solvent, The above [1] acquired by removing a solvent and drying thru/or the catalyst for an ethylene system polymerization given in either of [3].

[0014][5] After the solid chromium catalyst ingredient of the ingredient (A) contacted the dialkyl aluminum functional group content alkoxide of the ingredient (B) in the inert hydrocarbon solvent, The above [1] acquired by contacting the trialkylaluminum of an ingredient (C), removing a solvent and drying thru/or the catalyst for an ethylene system polymerization given in either of [4].

[6] The above [1] whose specific surface area of a solid chromium catalyst ingredient of an ingredient (A) is more than  $350\text{-m}^2/\text{g}$  thru/or a catalyst for an ethylene system polymerization given in either of [5].

[0015][7] An ingredient [ as opposed to a chromium atom of following (1) - (3):(1) ingredient (A) in a rate of a dialkyl aluminum functional group content alkoxide of a solid chromium catalyst ingredient of an ingredient (A), and an ingredient (B), and trialkylaluminum of an ingredient (C) ] (B). or the above [1] which a mole ratio [ as

opposed to 0.2-6, and (3) ingredients (B) in a sum total mole ratio / as opposed to a chromium atom of 0.1-5, and (2) ingredients (A) in a mole ratio of an ingredient (C) / of an ingredient (B) and an ingredient (C) ] of an ingredient (C) fulfills for relation between 0.1-10 -- or. A catalyst for an ethylene system polymerization given in either of [6].

[0016][8] A manufacturing method of an ethylene system polymer making hydrogen live together using the above [1] thru/or a catalyst for an ethylene system polymerization given in either of [7], and polymerizing ethylene.

[0017][9] Hydrogen concentration (Hc; mass %) and ethylene concentration (ETc; mass %) in the liquid phase are following formulas. : [Equation 3] A manufacturing method of the ethylene system polymer of the aforementioned [8] statement which performs a liquid phase polymerization on the conditions with which the relation of  $1.0 \times 10^{-6} \leq Hc/ETc \leq 1.0 \times 10^{-2}$  is filled.

[0018][10] Hydrogen content pressure (Hp; MPa) and an ethylene partial pressure (ETp; MPa) in the gaseous phase are following formulas. : [Equation 4] A manufacturing method of the ethylene system polymer of the aforementioned [8] statement which performs a vapor phase polymerization on the conditions with which the relation of  $1.0 \times 10^{-4} \leq Hp/ETp \leq 1.0$  is filled.

[0019][11] The ethylene system polymer for [ HLMFR / which is obtained by the manufacturing method of an ethylene system polymer the above [8] thru/or given in either of [10] ] the blow molding products of 0.935 - 0.955 g/cm<sup>3</sup> in 1-100g/10 minutes, and density.

[12] The ethylene system polymer for [ HLMFR / which is obtained by the manufacturing method of an ethylene system polymer the above [8] thru/or given in either of [10] ] the large-sized blow molding products of 0.940 - 0.950 g/cm<sup>3</sup> in 1-15g/10 minutes, and density.

[0020] Hereafter, this invention is explained concretely.

[Ingredient (A): solid chromium catalyst ingredient] the solid chromium catalyst ingredient ingredient (A) of this invention, By being supported by the inorganic oxide carrier and carrying out calcination activation in nonreducible atmosphere, it is a solid chromium catalyst ingredient used as 6 values, and generally at least some chromium atoms are known as a Phillips catalyst, and are publicly known. The outline of this catalyst M. P. McDaniel work, Advances in Catalysis, Volume 33, 47 pages, 1985, and Academic Press Inc., M. P. McDaniel work, Handbook of Heterogeneous Catalysis, 2400 pages, 1997, and VCH, M. B. Welch work and Handbook of Polyolefins : It is indicated in articles, such as Marcel Dekker, Synthesis and Properties, 21 pages, and 1993.

[0021] As an inorganic oxide carrier, an oxide of the periodic table 2nd, 4 and 13, or 14 fellows' metal is preferred. Specifically, magnesia, a titania, zirconia, alumina, silica, doria, a silica titania, silica zirconia, silica alumina, or these mixtures are mentioned. Silica, a silica titania, silica zirconia, and silica alumina are especially preferred. In the case of a silica titania, silica zirconia, and silica alumina, what was contained 1 to 5% still more preferably is preferably used for titanium, a zirconium, or aluminium atoms 0.5 to 7% 0.2 to 10% as metallic components other than silica. A process of a carrier suitable for these ingredients (A), a physical property, and the feature, C. E. Marsden work, Preparation of Catalysts, Volume V, 215 pages, 1991, and Elsevier Science Publishers, C. It is indicated in articles in E. Marsden work, Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications, Volume 21, 193 pages, 1994, etc. [0022] In this invention, it

is preferred that specific surface area of an ingredient (A) chooses [ more than  $370 \text{ m}^2/\text{g}$  ] a carrier preferably in more than  $350\text{-m}^2/\text{g}$  so that it may become more than  $400\text{-m}^2/\text{g}$  still more preferably after being calcination activated in nonreducible atmosphere mentioned later. When specific surface area is less than  $350\text{-m}^2/\text{g}$ , a fall of ethylene polymerization activity takes place easily as a sum total mole ratio of an ingredient (B) and an ingredient (C) to a chromium atom of an ingredient (A) becomes high.

[0023]a carrier used for a general ingredient (A) as pore volume -- the same --  $0.5\text{-}3.0\text{cm}^3/\text{g}$  -- desirable --  $0.7\text{-}2.7\text{cm}^3/\text{g}$  -- a thing of the range of  $1.0\text{ - }2.5\text{-cm}^3/\text{g}$  is used still more preferably. 10-200 micrometers of things [ 20-150 micrometers of ] of the range of 30-100 micrometers are preferably used still more preferably like a carrier used for a general ingredient (A) as mean particle diameter. The above-mentioned inorganic oxide carrier is made to support a chromium compound.

[0024]As a chromium compound, at least some chromium atoms should just be the compounds used as 6 values by carrying out calcination activation in nonreducible atmosphere after support, Chrome oxide is begun and a halogenide of chromium, a oxy halogenide, chromate salt, dichromate, a nitrate, carboxylate, sulfate, a chromium 1,3-diketo compound, chromate, etc. are mentioned. As an example, chromium trioxide, a chromium(III) chloride, a chromyl chloride, potassium chromate, Ammonium chromate, potassium dichromate, chromium nitrate, a chromium sulfate, Chromium acetate, tris(2-ethylhexanoate) chromium, chromium acetylacetonate, bis(tert-butyl)chromate, etc. are mentioned, and chromium trioxide, chromium acetate, and chromium acetylacetonate are especially preferred. Even when chromium acetate and a chromium compound which has an organic group like chromium acetylacetonate are used, An organic group portion burns by calcination activation in nonreducible atmosphere mentioned later, It reacts to a hydroxyl group on the surface of an inorganic oxide carrier like a case where chromium trioxide is used eventually, it is known that at least some chromium atoms serve as 6 values, and are fixed with structure of chromate (V. J. Ruddick work, J. Phys. Chem., and Volume 100 -- 11062 pages in 1996.) S. M. Augustine work, J. Catal., Volume 161, 641 pages, and 1996. [0025]Support of the above-mentioned chromium compound to an inorganic oxide carrier can be performed by publicly known methods, such as being impregnated, solvent distilling off, and sublimation, and what is necessary is just to use a suitable method according to a kind of chromium compound to be used. Quantity of a chromium compound to support is 0.5 to 1.5% still more preferably 0.3 to 1.7% preferably 0.2 to 2.0% to a carrier as a chromium atom.

[0026]It calcinates after support of a chromium compound and activation is performed. Although activation is performed under nonreducible atmosphere which does not contain moisture substantially, for example, oxygen, and air, inactive gas may live together. It carries out under a flow state using air which molecular sieves etc. were circulated and was fully dried preferably. calcination activation --  $400\text{-}900^\circ\text{C}$  -- desirable --  $450\text{-}850^\circ\text{C}$  -- further -- desirable -- temperature of  $500\text{-}800^\circ\text{C}$  -- 30 minutes - 48 hours -- it carries out still more preferably preferably for 2 hours - 12 hours for 1 hour - 24 hours. At least some chromium atoms of a chromium compound supported by inorganic oxide carrier by this oxidize to 6 values, and it is chemically fixed on a carrier.

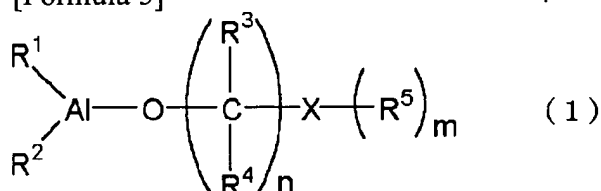
[0027]Although a solid chromium catalyst ingredient (A) is obtained by the above, In this invention, before calcination activation before chromium compound support and after chromium compound support, the titanium alkoxides like titanium tetraisopropoxide. The



zirconium alkoxides like zirconiumtetrabutoxide. The aluminum alkoxides like aluminum tributoxide. Add and metal alkoxides, an organic metallic compound, fluoride content salts like ammonium fluorosilicate which are \*\*\*\*\*ed by the organic aluminium like trialkylaluminium, and the organic magnesium like dialkylmagnesium Ethylene polymerization activity, A publicly known method of adjusting copolymeric [ with alpha olefin ], a molecular weight of an ethylene system polymer obtained, and molecular weight distribution may be used together. An organic group portion burns by calcination activation in nonreducible atmosphere, these metal alkoxides or organic metallic compounds oxidize to a titania, zirconia, alumina, or a metallic oxide like magnesia, and it is contained in a catalyst. In the case of fluoride content salts, an inorganic oxide carrier is fluorinated.

[0028]These methods C. E. Marsden work, *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications*, Volume 21, 193 pages, and 1994, T. Pullukat work, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, Volume 18, 2857 pages, and 1980, M. P. McDaniel work, *J. Catal.*, Volume 82, 118 pages, and 1983, It is indicated in articles, such as JP,64-6207,B, JP,57-198705,A, JP,4-10483,B, JP,44-25695,B, JP,52-96686,A, JP,53-39992,A, and JP,49-38986,A. [0029][Ingredient (B):dialkyl aluminum functional group content alkoxide] a dialkyl aluminum functional group content alkoxide of an ingredient (B) used by this invention, It is a dialkyl aluminium compound which has an alkoxide group containing functional groups, such as an alkoxy group, an aryloxy group, a tetrahydrofuranyl group, a tetrahydropyranyl group, a dialkylamino group, a diaryl amino group, a pyrrolidinyl group, and a piperidinyl group, and is a general formula (1) especially.

[Formula 5]



(Among a formula,  $\text{R}^1$  and  $\text{R}^2$  may be the same, or may differ from each other, and) An alkyl group with 1-18 carbon atoms is expressed, and  $\text{R}^3$  and  $\text{R}^4$  may be the same or may differ from each other, An alkyl group with a hydrogen atom and 1-18 carbon atoms is expressed, and  $\text{R}^3$  and  $\text{R}^4$  may connect and may form the ring, X expresses an oxygen atom or a nitrogen atom, and n is an integer of 1-12, m is 2, when X is an oxygen atom and 1 and X are nitrogen atoms, and  $\text{R}^5$  may express an alkyl group with 1-18 carbon atoms, or an aryl group with 6-18 carbon atoms, may connect with  $\text{R}^3$  or  $\text{R}^4$ , and may form the ring. When X is a nitrogen atom,  $\text{R}^5$  may form the ring containing X. The dialkyl aluminum functional group content alkoxide shown is preferred. Even when this compound is independent in conventional technology, there is no example used also in the form where it is used together with other organoaluminium compounds, combining the Phillips catalyst, and it is one of the most important points of this invention. In this invention, instead of a dialkyl aluminum functional group content alkoxide, When the dialkyl aluminum alkoxide which does not contain a functional group which is used by conventional technology is used, compared with the case where a dialkyl aluminum functional group content alkoxide is used, creep resistance and ESCR are inferior also under the polymerization conditions which make hydrogen coexist with ethylene.

Although the details of this reason are unknown, the functional group portion of an ingredient (B) configures in the chromium active spot, and it thinks because the reactivity of the active spot is changed.

[0030]As an example of  $R^1$  and  $R^2$ , methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, pentyl, hexyl, octyl, decyl, dodecyl, etc. are mentioned. As an example of  $R^3$  and  $R^4$ , hydrogen, methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, pentyl, hexyl, octyl, decyl, dodecyl, etc. are mentioned. Cyclopentyl, cyclohexyl, cyclooctyl, etc. are mentioned as an example in a case of  $R^3$  and  $R^4$  connecting and forming a ring. As an example of  $R^5$ , methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, pentyl, hexyl, octyl, decyl, dodecyl, phenyl, tolyl, xylyl, naphthyl, anthracenyl, etc. are mentioned. Tetrahydrofuranyl, tetrahydropyranyl, pyrrolidinyl, piperidinyl one, etc. are mentioned as an example when  $R^5$  connects with  $R^3$  or  $R^4$  and forms a ring. Pyrrolidinyl, piperidinyl one, etc. are mentioned as an example when X is a nitrogen atom and  $R^5$  forms a ring containing X.

[0031]HLMFR for 1-15g/10 minutes as an example of an ethylene system polymer ingredient (B) in which an ethylene system polymer for large-sized blow molding products of 0.940 - 0.950 g/cm<sup>3</sup> in density is obtained, A dialkyl aluminum alkoxy alkoxide, a dialkyl aluminum aryloxy alkoxide, Dialkyl aluminum tetrahydro FURANOKISHIDO, dialkyl aluminum tetrahydro PIRANOKISHIDO, A dialkyl aluminum tetrahydrofuranyl alkoxide, a dialkyl aluminum tetrahydropyranyl alkoxide, A dialkyl aluminum dialkylamino alkoxide, a dialkyl ARUMINIUMUJI arylamino alkoxide, Dialkyl aluminum N-alkyl pyrrolidino KISHIDO, dialkyl aluminum N-alkyl piperidino KISHIDO, A dialkyl aluminum N-alkyl pyrrolidinyl alkoxide, A dialkyl aluminum N-alkyl piperidinyl alkoxide, a dialkyl aluminum 1-pyrrolidine alkoxide, and a dialkyl aluminum 1-piperidine alkoxide are mentioned, and especially A dialkyl aluminum alkoxy alkoxide, A dialkyl aluminum tetrahydrofuranyl alkoxide, a dialkyl aluminum dialkylamino alkoxide, and a dialkyl aluminum 1-pyrrolidine alkoxide are preferred.

[0032]As an example of a dialkyl aluminum alkoxy alkoxide, Dimethylaluminum methoxy ethoxide, dimethylaluminum methoxy n-propoxide, Dimethylaluminum methoxy n-butoxide, dimethylaluminum methoxy HEKISHIRUOKISHIDO, Dimethylaluminum methoxy OKUCHIRUOKISHIDO, dimethylaluminum ethoxyethoxide, dimethylaluminum ethoxy n-propoxide, dimethylaluminum ethoxy n-butoxide, dimethylaluminum ethoxy HEKISHIRUOKISHIDO,

[0033]Dimethylaluminum ethoxy OKUCHIRUOKISHIDO, dimethylaluminum n-propoxyethoxide, Dimethylaluminum n-propoxy n-propoxide, dimethylaluminum n-propoxy n-butoxide, Dimethylaluminum n-propoxyhexyloxy, dimethylaluminum n-propoxyoctyloxy, Dimethylaluminum isopropoxy ethoxide, dimethylaluminum isopropoxy n-propoxide, Dimethylaluminum isopropoxy n-butoxide, dimethylaluminum isopropoxy HEKISHIRUOKISHIDO, Dimethylaluminum isopropoxy OKUCHIRUOKISHIDO, dimethylaluminum n-butoxyethoxide, dimethylaluminum n-butoxy n-propoxide, dimethylaluminum n-butoxy n-butoxide, [0034]Dimethylaluminum n-butoxyhexyloxy, dimethylaluminum n-butoxyoctyloxy, Dimethylaluminum isobutoxyethoxide, dimethylaluminum isobutoxy n-propoxide, Dimethylaluminum isobutoxy n-butoxide, dimethylaluminum isobutoxy HEKISHIRUOKISHIDO, Dimethylaluminum isobutoxy OKUCHIRUOKISHIDO, dimethylaluminum hexyloxy ethoxide, Dimethylaluminum hexyloxy n-propoxide, dimethylaluminum hexyloxy n-butoxide, Dimethylaluminum hexyloxy HEKISHIRUOKISHIDO, dimethylaluminum

hexyloxy OKUCHIRUOKISHIDO, dimethylaluminum octyloxy ethoxide, [0035]Dimethylaluminum octyloxy n-propoxide, dimethylaluminum octyloxy n-butoxide, Dimethylaluminum octyloxy HEKISHIRUOKISHIDO, dimethylaluminum octyloxy OKUCHIRUOKISHIDO, Diethylaluminum methoxy ethoxide, diethylaluminum methoxy n-propoxide, Diethylaluminum methoxy n-butoxide, diethylaluminum methoxy HEKISHIRUOKISHIDO, Diethylaluminum methoxy OKUCHIRUOKISHIDO, diethylaluminum ethoxyethoxide, Diethylaluminum ethoxy n-propoxide, diethylaluminum ethoxy n-butoxide, diethylaluminum ethoxy HEKISHIRUOKISHIDO, diethylaluminum ethoxy OKUCHIRUOKISHIDO, [0036]Diethylaluminum n-propoxyethoxide, diethylaluminum n-propoxy n-propoxide, Diethylaluminum n-propoxy n-butoxide, diethylaluminum n-propoxyhexyloxy, Diethylaluminum n-propoxyoctyloxy, diethylaluminum isopropoxy ethoxide, Diethylaluminum isopropoxy n-propoxide, diethylaluminum isopropoxy n-butoxide, Diethylaluminum isopropoxy HEKISHIRUOKISHIDO, diethylaluminum isopropoxy OKUCHIRUOKISHIDO, diethylaluminum n-butoxyethoxide, diethylaluminum n-butoxy n-propoxide, diethylaluminum n-butoxy n-butoxide, [0037]Diethylaluminum n-butoxyhexyloxy, diethylaluminum n-butoxyoctyloxy, Diethylaluminum isobutoxyethoxide, diethylaluminum isobutoxy n-propoxide, Diethylaluminum isobutoxy n-butoxide, diethylaluminum isobutoxy HEKISHIRUOKISHIDO, Diethylaluminum isobutoxy OKUCHIRUOKISHIDO, diethylaluminum hexyloxy ethoxide, Diethylaluminum hexyloxy n-propoxide, diethylaluminum hexyloxy n-butoxide, Diethylaluminum hexyloxy HEKISHIRUOKISHIDO, diethylaluminum hexyloxy OKUCHIRUOKISHIDO, diethylaluminum octyloxy ethoxide, [0038]Diethylaluminum octyloxy n-propoxide, diethylaluminum octyloxy n-butoxide, Diethylaluminum octyloxy HEKISHIRUOKISHIDO, diethylaluminum octyloxy OKUCHIRUOKISHIDO, JI n-propylaluminum methoxy ethoxide, JI n-propylaluminum methoxy n-propoxide, JI n-propylaluminum methoxy n-butoxide, JI n-propylaluminum methoxy HEKISHIRUOKISHIDO, JI n-propylaluminum methoxy OKUCHIRUOKISHIDO, JI n-propylaluminum ethoxyethoxide, JI n-propylaluminum ethoxy n-propoxide, JI n-propylaluminum ethoxy n-butoxide, JI n-propylaluminum ethoxy HEKISHIRUOKISHIDO, JI n-propylaluminum ethoxy OKUCHIRUOKISHIDO, [0039]JI n-propylaluminum n-propoxyethoxide, JI n-propylaluminum n-propoxy n-propoxide, JI n-propylaluminum isopropoxy n-propoxide, JI n-propylaluminum n-propoxy n-butoxide, JI n-propylaluminum isopropoxy n-butoxide, JI n-propylaluminum n-propoxyhexyloxy, JI n-propylaluminum isopropoxy HEKISHIRUOKISHIDO, JI n-propylaluminum n-propoxyoctyloxy, JI n-propylaluminum isopropoxy OKUCHIRUOKISHIDO, JI n-propylaluminum n-butoxyethoxide, JI n-propylaluminum n-butoxy n-propoxide, JI n-propylaluminum n-butoxy n-butoxide, JI n-propylaluminum n-butoxyhexyloxy, JI n-propylaluminum n-butoxyoctyloxy, [0040]JI n-propylaluminum isobutoxyethoxide, JI n-propylaluminum isobutoxy n-propoxide, JI n-propylaluminum isobutoxy n-butoxide, JI n-propylaluminum isobutoxy HEKISHIRUOKISHIDO, JI n-propylaluminum isobutoxy OKUCHIRUOKISHIDO, JI n-propylaluminum hexyloxy ethoxide, JI n-propylaluminum hexyloxy n-propoxide, JI n-propylaluminum hexyloxy n-butoxide, JI n-propylaluminum hexyloxy HEKISHIRUOKISHIDO, JI n-propylaluminum hexyloxy OKUCHIRUOKISHIDO, JI n-propylaluminum octyloxy ethoxide, JI n-propylaluminum octyloxy n-propoxide, JI n-

propylaluminum octyloxy n-butoxide,[0041]JI n-propylaluminum octyloxy  
HEKISHIRUOKISHIDO, JI n-propylaluminum octyloxy OKUCHIRUOKISHIDO, Di-n-  
butyl aluminum methoxy ethoxide, di-n-butyl aluminum methoxy n-propoxide, Di-n-  
butyl aluminum methoxy n-butoxide, di-n-butyl aluminum methoxy hexyloxy, Di-n-  
butyl aluminum methoxy octyloxy, di-n-butyl aluminum ethoxyethoxide, Di-n-butyl  
aluminum ethoxy n-propoxide, di-n-butyl aluminum ethoxy n-butoxide, Di-n-butyl  
aluminum ethoxyhexyloxy, di-n-butyl aluminum ethoxyoctyloxy, di-n-butyl  
aluminum n-propoxyethoxide, di-n-butyl aluminum n-propoxy n-propoxide, [0042]Di-n-  
butyl aluminum n-propoxy n-butoxide, di-n-butyl aluminum n-propoxyhexyloxy, Di-n-  
butyl aluminum n-propoxyoctyloxy, di-n-butyl aluminum isopropoxy ethoxide, Di-n-  
butyl aluminum isopropoxy n-propoxide, di-n-butyl aluminum isopropoxy n-butoxide,  
Di-n-butyl aluminum isopropoxy hexyloxy, di-n-butyl aluminum isopropoxy octyloxy,  
Di-n-butyl aluminum n-butoxyethoxide, di-n-butyl aluminum n-butoxy n-propoxide, Di-  
n-butyl aluminum n-butoxy n-butoxide, di-n-butyl aluminum n-butoxyhexyloxy, di-n-  
butyl aluminum n-butoxyoctyloxy, [0043]Di-n-butyl aluminum isobutoxyethoxide, di-  
n-butyl aluminum isobutoxy n-propoxide, Di-n-butyl aluminum isobutoxy n-butoxide, di-  
n-butyl aluminum isobutoxyhexyloxy, Di-n-butyl aluminum isobutoxyoctyloxy, di-n-  
butyl aluminum hexyloxy ethoxide, Di-n-butyl aluminum hexyloxy n-propoxide, di-n-  
butyl aluminum hexyloxy n-butoxide, Di-n-butyl aluminum hexyloxy hexyloxy, di-n-  
butyl aluminum hexyloxy octyloxy, di-n-butyl aluminum octyloxy ethoxide, di-n-butyl  
aluminum octyloxy n-propoxide, [0044]Di-n-butyl aluminum octyloxy n-butoxide, di-n-  
butyl aluminum octyloxy hexyloxy, Di-n-butyl aluminum octyloxy octyloxy,  
diisobutylaluminum methoxy ethoxide, Diisobutylaluminum methoxy n-propoxide,  
diisobutylaluminum methoxy n-butoxide, Diisobutylaluminum methoxy  
HEKISHIRUOKISHIDO, diisobutylaluminum methoxy OKUCHIRUOKISHIDO,  
Diisobutylaluminum ethoxyethoxide, diisobutylaluminum ethoxy n-propoxide,  
Diisobutylaluminum ethoxy n-butoxide, diisobutylaluminum ethoxy  
HEKISHIRUOKISHIDO, Diisobutylaluminum ethoxy OKUCHIRUOKISHIDO,  
diisobutylaluminum n-propoxyethoxide, diisobutylaluminum n-propoxy n-propoxide,  
[0045]Diisobutylaluminum n-propoxy n-butoxide, diisobutylaluminum n-  
propoxyhexyloxy, Diisobutylaluminum n-propoxyoctyloxy, diisobutylaluminum  
isopropoxy ethoxide, Diisobutylaluminum isopropoxy n-propoxide, diisobutylaluminum  
isopropoxy n-butoxide, Diisobutylaluminum isopropoxy HEKISHIRUOKISHIDO,  
diisobutylaluminum isopropoxy OKUCHIRUOKISHIDO, Diisobutylaluminum n-  
butoxyethoxide, diisobutylaluminum n-butoxy n-propoxide, Diisobutylaluminum n-  
butoxy n-butoxide, diisobutylaluminum n-butoxyhexyloxy, diisobutylaluminum n-  
butoxyoctyloxy, diisobutylaluminum isobutoxyethoxide, [0046]Diisobutylaluminum  
isobutoxy n-propoxide, diisobutylaluminum isobutoxy n-butoxide, Diisobutylaluminum  
isobutoxy HEKISHIRUOKISHIDO, diisobutylaluminum isobutoxy  
OKUCHIRUOKISHIDO, Diisobutylaluminum hexyloxy ethoxide, diisobutylaluminum  
hexyloxy n-propoxide, Diisobutylaluminum hexyloxy n-butoxide, diisobutylaluminum  
hexyloxy HEKISHIRUOKISHIDO, Diisobutylaluminum hexyloxy  
OKUCHIRUOKISHIDO, diisobutylaluminum octyloxy ethoxide, Diisobutylaluminum  
octyloxy n-propoxide, diisobutylaluminum octyloxy n-butoxide, diisobutylaluminum  
octyloxy HEKISHIRUOKISHIDO, [0047]Diisobutylaluminum octyloxy  
OKUCHIRUOKISHIDO, dihexylaluminum methoxy ethoxide, Dihexylaluminum

methoxy n-propoxide, dihexylaluminum methoxy n-butoxide, Dihexylaluminum methoxy HEKISHIRUOKISHIDO, dihexylaluminum methoxy OKUCHIRUOKISHIDO, Dihexylaluminum ethoxyethoxide, dihexylaluminum ethoxy n-propoxide, Dihexylaluminum ethoxy n-butoxide, dihexylaluminum ethoxy HEKISHIRUOKISHIDO, Dihexylaluminum ethoxy OKUCHIRUOKISHIDO, dihexylaluminum n-propoxyethoxide, dihexylaluminum n-propoxy n-propoxide, dihexylaluminum n-propoxy n-butoxide, [0048]Dihexylaluminum n-propoxyhexyloxide, dihexylaluminum n-propoxyoctyloxide, Dihexylaluminum isopropoxy ethoxide, dihexylaluminum isopropoxy n-propoxide, Dihexylaluminum isopropoxy n-butoxide, dihexylaluminum isopropoxy HEKISHIRUOKISHIDO, Dihexylaluminum isopropoxy OKUCHIRUOKISHIDO, dihexylaluminum n-butoxyethoxide, Dihexylaluminum n-butoxy n-propoxide, dihexylaluminum n-butoxy n-butoxide, Dihexylaluminum n-butoxyhexyloxide, dihexylaluminum n-butoxyoctyloxide, dihexylaluminum isobutoxyethoxide, [0049]Dihexylaluminum isobutoxy n-propoxide, dihexylaluminum isobutoxy n-butoxide, Dihexylaluminum isobutoxy HEKISHIRUOKISHIDO, dihexylaluminum isobutoxy OKUCHIRUOKISHIDO, Dihexylaluminum hexyloxy ethoxide, dihexylaluminum hexyloxy n-propoxide, Dihexylaluminum hexyloxy n-butoxide, dihexylaluminum hexyloxy HEKISHIRUOKISHIDO, Dihexylaluminum hexyloxy OKUCHIRUOKISHIDO, dihexylaluminum octyloxy ethoxide, Dihexylaluminum octyloxy n-propoxide, dihexylaluminum octyloxy n-butoxide, dihexylaluminum octyloxy HEKISHIRUOKISHIDO, [0050]Dihexylaluminum octyloxy OKUCHIRUOKISHIDO, dioctylaluminum methoxy ethoxide, Dioctylaluminum methoxy n-propoxide, dioctylaluminum methoxy n-butoxide, Dioctylaluminum methoxy HEKISHIRUOKISHIDO, dioctylaluminum methoxy OKUCHIRUOKISHIDO, Dioctylaluminum ethoxyethoxide, dioctylaluminum ethoxy n-propoxide, Dioctylaluminum ethoxy n-butoxide, dioctylaluminum ethoxy HEKISHIRUOKISHIDO, Dioctylaluminum ethoxy OKUCHIRUOKISHIDO, dioctylaluminum n-propoxyethoxide, dioctylaluminum n-propoxy n-propoxide, dioctylaluminum n-propoxy n-butoxide, [0051]Dioctylaluminum n-propoxyhexyloxide, dioctylaluminum n-propoxyoctyloxide, Dioctylaluminum isopropoxy ethoxide, dioctylaluminum isopropoxy n-propoxide, Dioctylaluminum isopropoxy n-butoxide, dioctylaluminum isopropoxy HEKISHIRUOKISHIDO, Dioctylaluminum isopropoxy OKUCHIRUOKISHIDO, dioctylaluminum n-butoxyethoxide, Dioctylaluminum n-butoxy n-propoxide, dioctylaluminum n-butoxy n-butoxide, Dioctylaluminum n-butoxyhexyloxide, dioctylaluminum n-butoxyoctyloxide, dioctylaluminum isobutoxyethoxide, dioctylaluminum isobutoxy n-propoxide, [0052]Dioctylaluminum isobutoxy n-butoxide, dioctylaluminum isobutoxy HEKISHIRUOKISHIDO, Dioctylaluminum isobutoxy OKUCHIRUOKISHIDO, dioctylaluminum hexyloxy ethoxide, Dioctylaluminum hexyloxy n-propoxide, dioctylaluminum hexyloxy n-butoxide, Dioctylaluminum hexyloxy HEKISHIRUOKISHIDO, dioctylaluminum hexyloxy OKUCHIRUOKISHIDO, Dioctylaluminum octyloxy ethoxide, dioctylaluminum octyloxy n-propoxide, Dioctylaluminum octyloxy n-butoxide, dioctylaluminum octyloxy HEKISHIRUOKISHIDO, dioctylaluminum octyloxy OKUCHIRUOKISHIDO, etc. are mentioned, and it is especially, [0053]Dimethylaluminum methoxy ethoxide, diethylaluminum methoxy ethoxide, Ji n-propylaluminum methoxy ethoxide, di-n-butyl aluminum methoxy ethoxide, diisobutylaluminum methoxy ethoxide, dihexylaluminum

methoxy ethoxide, and dioctylaluminum methoxy ethoxide are preferred.

[0054]As an example of a dialkyl aluminum aryloxy alkoxide, Dimethylaluminum phenoxyethoxide, dimethylaluminum phenoxy n-propoxide, Dimethylaluminum phenoxy n-butoxide, dimethylaluminum phenoxy HEKISHIRUOKISHIDO, Dimethylaluminum phenoxy OKUCHIRUOKISHIDO, diethylaluminum phenoxyethoxide, Diethylaluminum phenoxy n-propoxide, diethylaluminum phenoxy n-butoxide, Diethylaluminum phenoxy HEKISHIRUOKISHIDO, diethylaluminum phenoxy OKUCHIRUOKISHIDO, JI n-propylaluminum phenoxyethoxide, JI n-propylaluminum phenoxy n-propoxide, JI n-propylaluminum phenoxy n-butoxide, JI n-propylaluminum phenoxy HEKISHIRUOKISHIDO, JI n-propylaluminum phenoxy OKUCHIRUOKISHIDO, di-n-butyl aluminum phenoxyethoxide, Di-n-butyl aluminum phenoxy n-propoxide, di-n-butyl aluminum phenoxy n-butoxide, di-n-butyl aluminum phenoxyhexyloxide, [0055]Di-n-butyl aluminum phenoxyoctyloxide, diisobutylaluminum phenoxyethoxide, Diisobutylaluminum phenoxy n-propoxide, diisobutylaluminum phenoxy n-butoxide, Diisobutylaluminum phenoxy HEKISHIRUOKISHIDO, diisobutylaluminum phenoxy OKUCHIRUOKISHIDO, Dihexylaluminum phenoxyethoxide, dihexylaluminum phenoxy n-propoxide, Dihexylaluminum phenoxy n-butoxide, dihexylaluminum phenoxy HEKISHIRUOKISHIDO, Dihexylaluminum phenoxy OKUCHIRUOKISHIDO, dioctylaluminum phenoxyethoxide, Dioctylaluminum phenoxy n-propoxide, dioctylaluminum phenoxy n-butoxide, dioctylaluminum phenoxy HEKISHIRUOKISHIDO, dioctylaluminum phenoxy OKUCHIRUOKISHIDO, etc. are mentioned.

[0056]As an example of dialkyl aluminum tetrahydro FURANOKISHIDO, Dimethylaluminum 2-tetrahydro flannel KISHIDO, diethylaluminum 2-tetrahydro flannel KISHIDO, JI n-propylaluminum 2-tetrahydro flannel KISHIDO, di-n-butyl aluminum 2-tetrahydro flannel KISHIDO, Diisobutylaluminum 2-tetrahydro flannel KISHIDO, dihexylaluminum 2-tetrahydro flannel KISHIDO, Dioctylaluminum 2-tetrahydro flannel KISHIDO, dimethylaluminum 3-tetrahydro flannel KISHIDO, Diethylaluminum 3-tetrahydro flannel KISHIDO, JI n-propylaluminum 3-tetrahydro flannel KISHIDO, Di-n-butyl aluminum 3-tetrahydro flannel KISHIDO, diisobutylaluminum 3-tetrahydro flannel KISHIDO, dihexylaluminum 3-tetrahydro flannel KISHIDO, dioctylaluminum 3-tetrahydro flannel KISHIDO, etc. are mentioned.

[0057]As an example of dialkyl aluminum tetrahydro PIRANOKISHIDO, Dimethylaluminum 2-tetrahydro PIRANOKISHIDO, diethylaluminum 2-tetrahydro PIRANOKISHIDO, JI n-propylaluminum 2-tetrahydro PIRANOKISHIDO, di-n-butyl aluminum 2-tetrahydro PIRANOKISHIDO, Diisobutylaluminum 2-tetrahydro PIRANOKISHIDO, dihexylaluminum 2-tetrahydro PIRANOKISHIDO, Dioctylaluminum 2-tetrahydro PIRANOKISHIDO, dimethylaluminum 3-tetrahydro PIRANOKISHIDO, Diethylaluminum 3-tetrahydro PIRANOKISHIDO, JI n-propylaluminum 3-tetrahydro PIRANOKISHIDO, di-n-butyl aluminum 3-tetrahydro PIRANOKISHIDO, [0058]Diisobutylaluminum 3-tetrahydro PIRANOKISHIDO, dihexylaluminum 3-tetrahydro PIRANOKISHIDO, Dioctylaluminum 3-tetrahydro PIRANOKISHIDO, dimethylaluminum 4-tetrahydro PIRANOKISHIDO, Diethylaluminum 4-tetrahydro PIRANOKISHIDO, JI n-propylaluminum 4-tetrahydro PIRANOKISHIDO, Di-n-butyl aluminum 4-tetrahydro PIRANOKISHIDO, diisobutylaluminum 4-tetrahydro PIRANOKISHIDO, dihexylaluminum 4-tetrahydro

PIRANOKISHIDO, dioctylaluminum 4-tetrahydro PIRANOKISHIDO, etc. are mentioned.

[0059]As an example of a dialkyl aluminum tetrahydrofuranyl alkoxide, A dimethylaluminum 2-tetrahydrofuranyl methoxide, dimethylaluminum 2-tetrahydrofuranyl ethoxide, A diethylaluminum 2-tetrahydrofuranyl methoxide, diethylaluminum 2-tetrahydrofuranyl ethoxide, A JI n-propylaluminum 2-tetrahydrofuranyl methoxide, JI n-propylaluminum 2-tetrahydrofuranyl ethoxide, A di-n-butyl aluminum 2-tetrahydrofuranyl methoxide, Di-n-butyl aluminum 2-tetrahydrofuranyl ethoxide, a diisobutylaluminum 2-tetrahydrofuranyl methoxide, diisobutylaluminum 2-tetrahydrofuranyl ethoxide, a dihexylaluminum 2-tetrahydrofuranyl methoxide, [0060]Dihexylaluminum 2-tetrahydrofuranyl ethoxide, a dioctylaluminum 2-tetrahydrofuranyl methoxide, Dioctylaluminum 2-tetrahydrofuranyl ethoxide, a dimethylaluminum 3-tetrahydrofuranyl methoxide, Dimethylaluminum 3-tetrahydrofuranyl ethoxide, a diethylaluminum 3-tetrahydrofuranyl methoxide, Diethylaluminum 3-tetrahydrofuranyl ethoxide, a JI n-propylaluminum 3-tetrahydrofuranyl methoxide, JI n-propylaluminum 3-tetrahydrofuranyl ethoxide, A di-n-butyl aluminum 3-tetrahydrofuranyl methoxide, Di-n-butyl aluminum 3-tetrahydrofuranyl ethoxide, A diisobutylaluminum 3-tetrahydrofuranyl methoxide, diisobutylaluminum 3-tetrahydrofuranyl ethoxide, a dihexylaluminum 3-tetrahydrofuranyl methoxide, dihexylaluminum 3-tetrahydrofuranyl ethoxide, [0061]A dioctylaluminum 3-tetrahydrofuranyl methoxide, dioctylaluminum 3-tetrahydrofuranyl ethoxide, etc. are mentioned, A dimethylaluminum 2-tetrahydrofuranyl methoxide especially, A diethylaluminum 2-tetrahydrofuranyl methoxide, a JI n-propylaluminum 2-tetrahydrofuranyl methoxide, A di-n-butyl aluminum 2-tetrahydrofuranyl methoxide, A diisobutylaluminum 2-tetrahydrofuranyl methoxide, a dihexylaluminum 2-tetrahydrofuranyl methoxide, and a dioctylaluminum 2-tetrahydrofuranyl methoxide are preferred.

[0062]As an example of a dialkyl aluminum tetrahydropyranyl alkoxide, A dimethylaluminum 2-tetrahydropyranyl methoxide, dimethylaluminum 2-tetrahydropyranyl ethoxide, A diethylaluminum 2-tetrahydropyranyl methoxide, diethylaluminum 2-tetrahydropyranyl ethoxide, A JI n-propylaluminum 2-tetrahydropyranyl methoxide, JI n-propylaluminum 2-tetrahydropyranyl ethoxide, A di-n-butyl aluminum 2-tetrahydropyranyl methoxide, Di-n-butyl aluminum 2-tetrahydropyranyl ethoxide, A diisobutylaluminum 2-tetrahydropyranyl methoxide, Diisobutylaluminum 2-tetrahydropyranyl ethoxide, A dihexylaluminum 2-tetrahydropyranyl methoxide, dihexylaluminum 2-tetrahydropyranyl ethoxide, A dioctylaluminum 2-tetrahydropyranyl methoxide, dioctylaluminum 2-tetrahydropyranyl ethoxide, a dimethylaluminum 3-tetrahydropyranyl methoxide, [0063]Dimethylaluminum 3-tetrahydropyranyl ethoxide, a diethylaluminum 3-tetrahydropyranyl methoxide, Diethylaluminum 3-tetrahydropyranyl ethoxide, a JI n-propylaluminum 3-tetrahydropyranyl methoxide, JI n-propylaluminum 3-tetrahydropyranyl ethoxide, A di-n-butyl aluminum 3-tetrahydropyranyl methoxide, Di-n-butyl aluminum 3-tetrahydropyranyl ethoxide, A diisobutylaluminum 3-tetrahydropyranyl methoxide, Diisobutylaluminum 3-tetrahydropyranyl ethoxide, A dihexylaluminum 3-tetrahydropyranyl methoxide, dihexylaluminum 3-tetrahydropyranyl ethoxide, a dioctylaluminum 3-tetrahydropyranyl methoxide, dioctylaluminum 3-tetrahydropyranyl

ethoxide,[0064]A dimethylaluminum 4-tetrahydropyranyl methoxide, dimethylaluminum 4-tetrahydropyranyl ethoxide, A diethylaluminum 4-tetrahydropyranyl methoxide, diethylaluminum 4-tetrahydropyranyl ethoxide, A JI n-propylaluminum 4-tetrahydropyranyl methoxide, JI n-propylaluminum 4-tetrahydropyranyl ethoxide, A di-n-butyl aluminum 4-tetrahydropyranyl methoxide, Di-n-butyl aluminum 4-tetrahydropyranyl ethoxide, A diisobutylaluminum 4-tetrahydropyranyl methoxide, Diisobutylaluminum 4-tetrahydropyranyl ethoxide, A dihexylaluminum 4-tetrahydropyranyl methoxide, dihexylaluminum 4-tetrahydropyranyl ethoxide, A dioctylaluminum 4-tetrahydropyranyl methoxide, dioctylaluminum 4-tetrahydropyranyl ethoxide, etc. are mentioned.

[0065]As an example of a dialkyl aluminum dialkylamino alkoxide, Dimethylaluminum dimethylamino ethoxide, dimethylaluminum dimethylamino n-propoxide, Dimethylaluminum dimethylamino n-butoxide, dimethylaluminum dimethylamino HEKISHIRUOKISHIDO, Dimethylaluminum dimethylamino KUCHIRUOKISHIDO, dimethylaluminum diethylamino ethoxide, Dimethylaluminum diethylamino n-propoxide, dimethylaluminum diethylamino n-butoxide, Dimethylaluminum diethylamino HEKISHIRUOKISHIDO, dimethylaluminum diethylamino KUCHIRUOKISHIDO, dimethyl aluminum NIUMUJI n-propylamino ethoxide, [0066]Dimethyl aluminum NIUMUJI n-propylamino n-propoxide, dimethyl aluminum NIUMUJI n-propylamino n-butoxide, Dimethyl aluminum NIUMUJI n-propylamino hexyloxide, dimethyl aluminum NIUMUJI n-propylamino octyloxide, Dimethylaluminum diisopropylamino ethoxide, dimethylaluminum diisopropylamino n-propoxide, Dimethylaluminum diisopropylamino n-butoxide, dimethylaluminum diisopropylamino HEKISHIRUOKISHIDO, Dimethylaluminum diisopropylamino KUCHIRUOKISHIDO, dimethyl aluminum NIUMUJI n-butylamino ethoxide, Dimethyl aluminum NIUMUJI n-butylamino n-propoxide, dimethyl aluminum NIUMUJI n-butylamino n-butoxide, dimethyl aluminum NIUMUJI n-butylamino hexyloxide, dimethyl aluminum NIUMUJI n-butylamino octyloxide, [0067]Dimethylaluminum diisobutyl AMINOETOKISHIDO, dimethylaluminum diisobutylamino n-propoxide, Dimethylaluminum diisobutylamino n-butoxide, dimethylaluminum diisobutyl AMINOHEKISHIRUOKISHIDO, Dimethylaluminum diisobutyl AMINOOKUCHIRUOKISHIDO, diethylaluminum dimethylamino ethoxide, Diethylaluminum dimethylamino n-propoxide, diethylaluminum dimethylamino n-butoxide, Diethylaluminum dimethylamino HEKISHIRUOKISHIDO, diethylaluminum dimethylamino KUCHIRUOKISHIDO, Diethylaluminum diethylamino ethoxide, diethylaluminum diethylamino n-propoxide, diethylaluminum diethylamino n-butoxide, [0068]Diethylaluminum diethylamino HEKISHIRUOKISHIDO, diethylaluminum diethylamino KUCHIRUOKISHIDO, Diethyl aluminum NIUMUJI n-propylamino ethoxide, diethyl aluminum NIUMUJI n-propylamino n-propoxide, Diethyl aluminum NIUMUJI n-propylamino n-butoxide, diethyl aluminum NIUMUJI n-propylamino hexyloxide, Diethyl aluminum NIUMUJI n-propylamino octyloxide, diethylaluminum diisopropylamino ethoxide, Diethylaluminum diisopropylamino n-propoxide, diethylaluminum diisopropylamino n-butoxide, Diethylaluminum diisopropylamino HEKISHIRUOKISHIDO, diethylaluminum diisopropylamino KUCHIRUOKISHIDO, diethyl aluminum NIUMUJI n-butylamino ethoxide, diethyl aluminum NIUMUJI n-butylamino n-propoxide, [0069]Diethyl aluminum NIUMUJI n-butylamino n-butoxide, diethyl aluminum NIUMUJI n-



butylamino hexyloxide, Diethyl aluminum NIUMUJI n-butylamino octyloxide, diethylaluminum diisobutyl AMINOETOKISHIDO, Diethylaluminum diisobutylamino n-propoxide, diethylaluminum diisobutylamino n-butoxide, Diethylaluminum diisobutyl AMINOHEKISHIRUOKISHIDO, diethylaluminum diisobutyl AMINOOKUCHIRUOKISHIDO, JI n-propylaluminum dimethylamino ethoxide, JI n-propylaluminum dimethylamino n-propoxide, JI n-propylaluminum dimethylamino n-butoxide, JI n-propylaluminum dimethylamino HEKISHIRUOKISHIDO, [0070]JI n-propylaluminum dimethylamino KUCHIRUOKISHIDO, JI n-propylaluminum diethylamino ethoxide, JI n-propylaluminum diethylamino n-propoxide, JI n-propylaluminum diethylamino n-butoxide, JI n-propylaluminum diethylamino HEKISHIRUOKISHIDO, JI n-propylaluminum diethylamino KUCHIRUOKISHIDO, JI n-propyl aluminum NIUMUJI n-propylamino ethoxide, JI n-propyl aluminum NIUMUJI n-propylamino n-propoxide, JI n-propyl aluminum NIUMUJI n-propylamino n-butoxide, JI n-propyl aluminum NIUMUJI n-propylamino hexyloxide, JI n-propyl aluminum NIUMUJI n-propylamino octyloxide, JI n-propylaluminum diisopropylamino ethoxide, JI n-propylaluminum diisopropylamino n-propoxide, JI n-propylaluminum diisopropylamino n-butoxide, JI n-propylaluminum diisopropylamino HEKISHIRUOKISHIDO, [0071]JI n-propylaluminum diisopropylamino KUCHIRUOKISHIDO, JI n-propyl aluminum NIUMUJI n-butylamino ethoxide, JI n-propyl aluminum NIUMUJI n-butylamino n-propoxide, JI n-propyl aluminum NIUMUJI n-butylamino n-butoxide, JI n-propyl aluminum NIUMUJI n-butylamino hexyloxide, JI n-propyl aluminum NIUMUJI n-butylamino octyloxide, JI n-propylure RUMINIUMUJIISO butylamino ethoxide, JI n-propylaluminum diisobutylamino n-propoxide, JI n-propylaluminum diisobutylamino n-butoxide, JI n-propylaluminum diisobutyl AMINOHEKISHIRUOKISHIDO, JI n-propylaluminum diisobutyl AMINOOKUCHIRUOKISHIDO, di-n-butyl aluminum dimethylamino ethoxide, di-n-butyl aluminum dimethylamino n-propoxide, [0072]Di-n-butyl aluminum dimethylamino n-butoxide, di-n-butyl aluminum dimethylamino hexyloxide, Di-n-butyl aluminum dimethylamino octyloxide, di-n-butyl aluminum diethylamino ethoxide, Di-n-butyl aluminum diethylamino n-propoxide, di-n-butyl aluminum diethylamino n-butoxide, Di-n-butyl aluminum diethylamino hexyloxide, di-n-butyl aluminum diethylamino octyloxide, Di-n-butyl aluminum NIUMUJI n-propylamino ethoxide, di-n-butyl aluminum NIUMUJI n-propylamino n-propoxide, Di-n-butyl aluminum NIUMUJI n-propylamino n-butoxide, di-n-butyl aluminum NIUMUJI n-propylamino hexyloxide, di-n-butyl aluminum NIUMUJI n-propylamino octyloxide, di-n-butyl aluminum diisopropylamino ethoxide, [0073]Di-n-butyl aluminum diisopropylamino n-propoxide, Di-n-butyl aluminum diisopropylamino n-butoxide, di-n-butyl aluminum diisopropylamino hexyloxide, Di-n-butyl aluminum diisopropylamino octyloxide, Di-n-butyl aluminum NIUMUJI n-butylamino ethoxide, di-n-butyl aluminum NIUMUJI n-butylamino n-propoxide, Di-n-butyl aluminum NIUMUJI n-butylamino n-butoxide, di-n-butyl aluminum NIUMUJI n-butylamino hexyloxide, Di-n-butyl aluminum NIUMUJI n-butylamino octyloxide, di-n-butyl aluminum diisobutylaminoethoxide, Di-n-butyl aluminum diisobutylamino n-propoxide, di-n-butyl aluminum diisobutylamino n-butoxide, di-n-butyl aluminum diisobutyl AMINOHEKISHIRU oxide, [0074]Di-n-butyl aluminum diisobutyl AMINOOKUCHIRU oxide, diisobutylaluminum dimethylamino ethoxide, Diisobutylaluminum dimethylamino n-propoxide, diisobutylaluminum

dimethylamino n-butoxide, Diisobutylaluminum dimethylamino  
HEKISHIRUOKISHIDO, diisobutylaluminum dimethylamino KUCHIRUOKISHIDO,  
Diisobutylaluminum diethylamino ethoxide, diisobutylaluminum diethylamino n-  
propoxide, Diisobutylaluminum diethylamino n-butoxide, diisobutylaluminum  
diethylamino HEKISHIRUOKISHIDO, Diisobutylaluminum diethylamino  
KUCHIRUOKISHIDO, diisobutyl aluminum NIUMUJI n-propylamino ethoxide,  
diisobutyl aluminum NIUMUJI n-propylamino n-propoxide, diisobutyl aluminum  
NIUMUJI n-propylamino n-butoxide, [0075]Diisobutyl aluminum NIUMUJI n-  
propylamino hexyloxide, Diisobutyl aluminum NIUMUJI n-propylamino octyloxide,  
Diisobutylaluminum diisopropylamino ethoxide, diisobutylaluminum diisopropylamino  
n-propoxide, Diisobutylaluminum diisopropylamino n-butoxide, diisobutylaluminum  
diisopropylamino HEKISHIRUOKISHIDO, Diisobutylaluminum diisopropylamino  
KUCHIRUOKISHIDO, Diisobutyl aluminum NIUMUJI n-butylamino ethoxide,  
diisobutyl aluminum NIUMUJI n-butylamino n-propoxide, Diisobutyl aluminum  
NIUMUJI n-butylamino n-butoxide, diisobutyl aluminum NIUMUJI n-butylamino  
hexyloxide, diisobutyl aluminum NIUMUJI n-butylamino octyloxide,  
diisobutylaluminum diisobutyl AMINOETOKISHIDO, [0076]Diisobutylaluminum  
diisobutylamino n-propoxide, diisobutylaluminum diisobutylamino n-butoxide,  
Diisobutylaluminum diisobutyl AMINOHEKISHIRUOKISHIDO, diisobutylaluminum  
diisobutyl AMINOOKUCHIRUOKISHIDO, Dihexylaluminum dimethylamino ethoxide,  
dihexylaluminum dimethylamino n-propoxide, Dihexylaluminum dimethylamino n-  
butoxide, dihexylaluminum dimethylamino HEKISHIRUOKISHIDO, Dihexylaluminum  
dimethylamino KUCHIRUOKISHIDO, dihexylaluminum diethylamino ethoxide,  
Dihexylaluminum diethylamino n-propoxide, dihexylaluminum diethylamino n-butoxide,  
dihexylaluminum diethylamino HEKISHIRUOKISHIDO, dihexylaluminum  
diethylamino KUCHIRUOKISHIDO, [0077]Dihexyl aluminum NIUMUJI n-  
propylamino ethoxide, dihexyl aluminum NIUMUJI n-propylamino n-propoxide,  
Dihexyl aluminum NIUMUJI n-propylamino n-butoxide, dihexyl aluminum NIUMUJI n-  
propylamino hexyloxide, Dihexyl aluminum NIUMUJI n-propylamino octyloxide,  
dihexylaluminum diisopropylamino ethoxide, Dihexylaluminum diisopropylamino n-  
propoxide, dihexylaluminum diisopropylamino n-butoxide, Dihexylaluminum  
diisopropylamino HEKISHIRUOKISHIDO, dihexylaluminum diisopropylamino  
KUCHIRUOKISHIDO, Dihexyl aluminum NIUMUJI n-butylamino ethoxide, dihexyl  
aluminum NIUMUJI n-butylamino n-propoxide, dihexyl aluminum NIUMUJI n-  
butylamino n-butoxide, [0078]Dihexyl aluminum NIUMUJI n-butylamino hexyloxide,  
dihexyl aluminum NIUMUJI n-butylamino octyloxide, Dihexylaluminum diisobutyl  
AMINOETOKISHIDO, dihexylaluminum diisobutylamino n-propoxide,  
Dihexylaluminum diisobutylamino n-butoxide, dihexylaluminum diisobutyl  
AMINOHEKISHIRUOKISHIDO, Dihexylaluminum diisobutyl  
AMINOOKUCHIRUOKISHIDO, dioctylaluminum dimethylamino ethoxide,  
Dioctylaluminum dimethylamino n-propoxide, dioctylaluminum dimethylamino n-  
butoxide, Dioctylaluminum dimethylamino HEKISHIRUOKISHIDO, dioctylaluminum  
dimethylamino KUCHIRUOKISHIDO, dioctylaluminum diethylamino ethoxide,  
dioctylaluminum diethylamino n-propoxide, [0079]Dioctylaluminum diethylamino n-  
butoxide, dioctylaluminum diethylamino HEKISHIRUOKISHIDO, Dioctylaluminum  
diethylamino KUCHIRUOKISHIDO, dioctyl aluminum NIUMUJI n-propylamino

ethoxide, Dioctyl aluminum NIUMUJI n-propylamino n-propoxide, dioctyl aluminum NIUMUJI n-propylamino n-butoxide, Dioctyl aluminum NIUMUJI n-propylamino hexyloxide, dioctyl aluminum NIUMUJI n-propylamino octyloxide, Dioctylaluminum diisopropylamino ethoxide, dioctylaluminum diisopropylamino n-propoxide, Dioctylaluminum diisopropylamino n-butoxide, dioctylaluminum diisopropylamino HEKISHIRUOKISHIDO, dioctylaluminum diisopropylamino KUCHIRUOKISHIDO, dioctyl aluminum NIUMUJI n-butylamino ethoxide, [0080]Dioctyl aluminum NIUMUJI n-butylamino n-propoxide, dioctyl aluminum NIUMUJI n-butylamino n-butoxide, Dioctyl aluminum NIUMUJI n-butylamino hexyloxide, dioctyl aluminum NIUMUJI n-butylamino octyloxide, Dioctylaluminum diisobutyl AMINOETOKISHIDO, dioctylaluminum diisobutylamino n-propoxide, Dioctylaluminum diisobutylamino n-butoxide, dioctylaluminum diisobutyl AMINOHEKISHIRUOKISHIDO, Dioctylaluminum diisobutyl AMINOOKUCHIRUOKISHIDO etc. are mentioned, Especially Dimethylaluminum dimethylamino ethoxide, diethylaluminum dimethylamino ethoxide, JI n-propylaluminum dimethylamino ethoxide, di-n-butyl aluminum dimethylamino ethoxide, Diisobutylaluminum dimethylamino ethoxide, dihexylaluminum dimethylamino ethoxide, and dioctylaluminum dimethylamino ethoxide are preferred.

[0081]As an example of a dialkyl ARUMINIUMUJI arylamino alkoxide, Dimethylaluminum diphenylamino ethoxide, dimethylaluminum diphenylamino n-propoxide, Dimethylaluminum diphenylamino n-butoxide, dimethylaluminum diphenylamino HEKISHIRUOKISHIDO, Dimethylaluminum diphenylamino KUCHIRUOKISHIDO, diethylaluminum diphenylamino ethoxide, Diethylaluminum diphenylamino n-propoxide, diethylaluminum diphenylamino n-butoxide, diethylaluminum diphenylamino HEKISHIRUOKISHIDO, [0082]Diethylaluminum diphenylamino KUCHIRUOKISHIDO, JI n-propylaluminum diphenylamino ethoxide, JI n-propylaluminum diphenylamino n-propoxide, JI n-propylaluminum diphenylamino n-butoxide, JI n-propylaluminum diphenylamino HEKISHIRUOKISHIDO, JI n-propylaluminum diphenylamino KUCHIRUOKISHIDO, Di-n-butyl aluminum diphenylamino ethoxide, di-n-butyl aluminum diphenylamino n-propoxide, Di-n-butyl aluminum diphenylamino n-butoxide, di-n-butyl aluminum diphenylamino hexyloxide, Di-n-butyl aluminum diphenylamino octyloxide, diisobutylaluminum diphenylamino ethoxide, diisobutylaluminum diphenylamino n-propoxide, [0083]Diisobutylaluminum diphenylamino n-butoxide, diisobutylaluminum diphenylamino HEKISHIRUOKISHIDO, Diisobutylaluminum diphenylamino KUCHIRUOKISHIDO, dihexylaluminum diphenylamino ethoxide, Dihexylaluminum diphenylamino n-propoxide, dihexylaluminum diphenylamino n-butoxide, Dihexylaluminum diphenylamino HEKISHIRUOKISHIDO, dihexylaluminum diphenylamino KUCHIRUOKISHIDO, Dioctylaluminum diphenylamino ethoxide, dioctylaluminum diphenylamino n-propoxide, Dioctylaluminum diphenylamino n-butoxide, dioctylaluminum diphenylamino HEKISHIRUOKISHIDO, dioctylaluminum diphenylamino KUCHIRUOKISHIDO, etc. are mentioned.

[0084]As an example of dialkyl aluminum N-alkyl pyrrolidino KISHIDO, Dimethylaluminum N-methyl-2-pyrrolidino KISHIDO, dimethylaluminum N-ethyl-2-pyrrolidino KISHIDO, Diethylaluminum N-methyl-2-pyrrolidino KISHIDO, diethylaluminum N-ethyl-2-pyrrolidino KISHIDO, JI n-propylaluminum N-methyl-2-

pyrrolidino KISHIDO, JI n-propylaluminum N-ethyl-2-pyrrolidino KISHIDO, Di-n-butyl aluminum N-methyl-2-pyrrolidino KISHIDO, di-n-butyl aluminum N-ethyl-2-pyrrolidino KISHIDO, Diisobutylaluminum N-methyl-2-pyrrolidino KISHIDO, diisobutylaluminum N-ethyl-2-pyrrolidino KISHIDO, dihexylaluminum N-methyl-2-pyrrolidino KISHIDO, dihexylaluminum N-ethyl-2-pyrrolidino KISHIDO, [0085]Dioctylaluminum N-methyl-2-pyrrolidino KISHIDO, dioctylaluminum N-ethyl-2-pyrrolidino KISHIDO, Dimethylaluminum N-methyl-3-pyrrolidino KISHIDO, dimethylaluminum N-ethyl-3-pyrrolidino KISHIDO, Diethylaluminum N-methyl-3-pyrrolidino KISHIDO, diethylaluminum N-ethyl-3-pyrrolidino KISHIDO, JI n-propylaluminum N-methyl-3-pyrrolidino KISHIDO, JI n-propylaluminum N-ethyl-3-pyrrolidino KISHIDO, Di-n-butyl aluminum N-methyl-3-pyrrolidino KISHIDO, di-n-butyl aluminum N-ethyl-3-pyrrolidino KISHIDO, Diisobutylaluminum N-methyl-3-pyrrolidino KISHIDO, diisobutylaluminum N-ethyl-3-pyrrolidino KISHIDO, Dihexylaluminum N-methyl-3-pyrrolidino KISHIDO, dihexylaluminum N-ethyl-3-pyrrolidino KISHIDO, dioctylaluminum N-methyl-3-pyrrolidino KISHIDO, dioctylaluminum N-ethyl-3-pyrrolidino KISHIDO, etc. are mentioned.

[0086]As an example of dialkyl aluminum N-alkyl piperidino KISHIDO, Dimethylaluminum N-methyl-2-piperidino KISHIDO, dimethylaluminum N-ethyl-2-piperidino KISHIDO, Diethylaluminum N-methyl-2-piperidino KISHIDO, diethylaluminum N-ethyl-2-piperidino KISHIDO, JI n-propylaluminum N-methyl-2-piperidino KISHIDO, JI n-propylaluminum N-ethyl-2-piperidino KISHIDO, di-n-butyl aluminum N-methyl-2-piperidino KISHIDO, di-n-butyl aluminum N-ethyl-2-piperidino KISHIDO, diisobutylaluminum N-methyl-2-piperidino KISHIDO, [0087]Diisobutylaluminum N-ethyl-2-piperidino KISHIDO, dihexylaluminum N-methyl-2-piperidino KISHIDO, Dihexylaluminum N-ethyl-2-piperidino KISHIDO, dioctylaluminum N-methyl-2-piperidino KISHIDO, Dioctylaluminum N-ethyl-2-piperidino KISHIDO, dimethylaluminum N-methyl-3-piperidino KISHIDO, Dimethylaluminum N-ethyl-3-piperidino KISHIDO, diethylaluminum N-methyl-3-piperidino KISHIDO, Diethylaluminum N-ethyl-3-piperidino KISHIDO, JI n-propylaluminum N-methyl-3-piperidino KISHIDO, JI n-propylaluminum N-ethyl-3-piperidino KISHIDO, di-n-butyl aluminum N-methyl-3-piperidino KISHIDO, di-n-butyl aluminum N-ethyl-3-piperidino KISHIDO, [0088]Diisobutylaluminum N-methyl-3-piperidino KISHIDO, diisobutylaluminum N-ethyl-3-piperidino KISHIDO, Dihexylaluminum N-methyl-3-piperidino KISHIDO, dihexylaluminum N-ethyl-3-piperidino KISHIDO, Dioctylaluminum N-methyl-3-piperidino KISHIDO, dioctylaluminum N-ethyl-3-piperidino KISHIDO, Dimethylaluminum N-methyl-4-piperidino KISHIDO, dimethylaluminum N-ethyl-4-piperidino KISHIDO, Diethylaluminum N-methyl-4-piperidino KISHIDO, diethylaluminum N-ethyl-4-piperidino KISHIDO, JI n-propylaluminum N-methyl-4-piperidino KISHIDO, JI n-propylaluminum N-ethyl-4-piperidino KISHIDO, di-n-butyl aluminum N-methyl-4-piperidino KISHIDO, di-n-butyl aluminum N-ethyl-4-piperidino KISHIDO, [0089]Diisobutylaluminum N-methyl-4-piperidino KISHIDO, diisobutylaluminum N-ethyl-4-piperidino KISHIDO, Dihexylaluminum N-methyl-4-piperidino KISHIDO, dihexylaluminum N-ethyl-4-piperidino KISHIDO, dioctylaluminum N-methyl-4-piperidino KISHIDO, dioctylaluminum N-ethyl-4-piperidino KISHIDO, etc. are mentioned.

[0090]As an example of a dialkyl aluminum N-alkyl pyrrolidinyl alkoxide, Dimethylaluminum N-methyl-2-pyrrolidinyl ethoxide, Dimethylaluminum N-ethyl-2-pyrrolidinyl ethoxide, Dimethylaluminum N-methyl-2-pyrrolidinyl n-propoxide, Dimethylaluminum N-ethyl-2-pyrrolidinyl n-propoxide, Dimethylaluminum N-methyl-2-pyrrolidinyl n-butoxide, Dimethylaluminum N-ethyl-2-pyrrolidinyl n-butoxide, Dimethylaluminum N-methyl-2-pyrrolidinyl hexyloxide, Dimethylaluminum N-ethyl-2-pyrrolidinyl hexyloxide, Dimethylaluminum N-methyl-2-pyrrolidinyl octyloxide, Dimethylaluminum N-ethyl-2-pyrrolidinyl octyloxide, Diethylaluminum N-methyl-2-pyrrolidinyl ethoxide, diethylaluminum N-ethyl-2-pyrrolidinyl ethoxide, diethylaluminum N-methyl-2-pyrrolidinyl n-propoxide, Diethylaluminum N-ethyl-2-pyrrolidinyl n-propoxide, Diethylaluminum N-methyl-2-pyrrolidinyl n-butoxide, Diethylaluminum N-ethyl-2-pyrrolidinyl n-butoxide, diethylaluminum N-methyl-2-pyrrolidinyl hexyloxide, diethylaluminum N-ethyl-2-pyrrolidinyl hexyloxide, [0091]Diethylaluminum N-methyl-2-pyrrolidinyl octyloxide, Diethylaluminum N-ethyl-2-pyrrolidinyl octyloxide, JI n-propylaluminum N-methyl-2-pyrrolidinyl ethoxide, JI n-propylaluminum N-ethyl-2-pyrrolidinyl ethoxide, JI n-propylaluminum N-methyl-2-pyrrolidinyl n-propoxide, JI n-propylaluminum N-ethyl-2-pyrrolidinyl n-propoxide, JI n-propylaluminum N-methyl-2-pyrrolidinyl n-butoxide and JI n-propylaluminum N-ethyl-2-pyrrolidinyl n-butoxide, JI n-propylaluminum N-methyl-2-pyrrolidinyl hexyloxide, [0092]JI n-propylaluminum N-ethyl-2-pyrrolidinyl hexyloxide, JI n-propylaluminum N-methyl-2-pyrrolidinyl octyloxide, JI n-propylaluminum N-ethyl-2-pyrrolidinyl octyloxide, Di-n-butyl aluminum N-methyl-2-pyrrolidinyl ethoxide, Di-n-butyl aluminum N-ethyl-2-pyrrolidinyl ethoxide, Di-n-butyl aluminum N-methyl-2-pyrrolidinyl n-propoxide, di-n-butyl aluminum N-ethyl-2-pyrrolidinyl n-propoxide, di-n-butyl aluminum N-methyl-2-pyrrolidinyl n-butoxide, [0093]Di-n-butyl aluminum N-ethyl-2-pyrrolidinyl n-butoxide, Di-n-butyl aluminum N-methyl-2-pyrrolidinyl hexyloxide, Di-n-butyl aluminum N-ethyl-2-pyrrolidinyl hexyloxide, Di-n-butyl aluminum N-methyl-2-pyrrolidinyl octyloxide, Di-n-butyl aluminum N-ethyl-2-pyrrolidinyl octyloxide, Diisobutylaluminum N-methyl-2-pyrrolidinyl ethoxide, diisobutylaluminum N-ethyl-2-pyrrolidinyl ethoxide, diisobutylaluminum N-methyl-2-pyrrolidinyl n-propoxide, [0094]Diisobutylaluminum N-ethyl-2-pyrrolidinyl n-propoxide, Diisobutylaluminum N-methyl-2-pyrrolidinyl n-butoxide, Diisobutylaluminum N-ethyl-2-pyrrolidinyl n-butoxide, Diisobutylaluminum N-methyl-2-pyrrolidinyl hexyloxide, Diisobutylaluminum N-ethyl-2-pyrrolidinyl hexyloxide, Diisobutylaluminum N-methyl-2-pyrrolidinyl octyloxide, Diisobutylaluminum N-ethyl-2-pyrrolidinyl octyloxide, dihexylaluminum N-methyl-2-pyrrolidinyl ethoxide, dihexylaluminum N-ethyl-2-pyrrolidinyl ethoxide, [0095]Dihexylaluminum N-methyl-2-pyrrolidinyl n-propoxide, Dihexylaluminum N-ethyl-2-pyrrolidinyl n-propoxide, Dihexylaluminum N-methyl-2-pyrrolidinyl n-butoxide, Dihexylaluminum N-ethyl-2-pyrrolidinyl n-butoxide, Dihexylaluminum N-methyl-2-pyrrolidinyl hexyloxide, Dihexylaluminum N-ethyl-2-pyrrolidinyl hexyloxide, Dihexylaluminum N-methyl-2-pyrrolidinyl octyloxide, Dihexylaluminum N-ethyl-2-pyrrolidinyl octyloxide, Dioctylaluminum N-methyl-2-pyrrolidinyl ethoxide, Dioctylaluminum N-ethyl-2-pyrrolidinyl ethoxide, Dioctylaluminum N-methyl-2-pyrrolidinyl n-propoxide, dioctylaluminum N-ethyl-2-pyrrolidinyl n-propoxide, dioctylaluminum N-methyl-2-pyrrolidinyl n-butoxide, [0096]Dioctylaluminum N-ethyl-2-pyrrolidinyl n-butoxide, Dioctylaluminum N-methyl-2-pyrrolidinyl hexyloxide,

Diocetylaluminum N-ethyl-2-pyrrolidinyl hexyloxide, Diocetylaluminum N-methyl-2-pyrrolidinyl octyloxide, Diocetylaluminum N-ethyl-2-pyrrolidinyl octyloxide, Dimethylaluminum N-methyl-3-pyrrolidinyl ethoxide, Dimethylaluminum N-ethyl-3-pyrrolidinyl ethoxide, Dimethylaluminum N-methyl-3-pyrrolidinyl n-propoxide, Dimethylaluminum N-ethyl-3-pyrrolidinyl n-propoxide, Dimethylaluminum N-methyl-3-pyrrolidinyl n-butoxide, Dimethylaluminum N-ethyl-3-pyrrolidinyl n-butoxide, Dimethylaluminum N-methyl-3-pyrrolidinyl hexyloxide, dimethylaluminum N-ethyl-3-pyrrolidinyl hexyloxide, dimethylaluminum N-methyl-3-pyrrolidinyl octyloxide, [0097]Dimethylaluminum N-ethyl-3-pyrrolidinyl octyloxide, Diethylaluminum N-methyl-3-pyrrolidinyl ethoxide, Diethylaluminum N-ethyl-3-pyrrolidinyl ethoxide, Diethylaluminum N-methyl-3-pyrrolidinyl n-propoxide, Diethylaluminum N-ethyl-3-pyrrolidinyl n-propoxide, Diethylaluminum N-methyl-3-pyrrolidinyl n-butoxide, Diethylaluminum N-ethyl-3-pyrrolidinyl n-butoxide, Diethylaluminum N-methyl-3-pyrrolidinyl hexyloxide, Diethylaluminum N-ethyl-3-pyrrolidinyl hexyloxide, Diethylaluminum N-methyl-3-pyrrolidinyl octyloxide, Diethylaluminum N-ethyl-3-pyrrolidinyl octyloxide, JI n-propylaluminum N-methyl-3-pyrrolidinyl ethoxide, JI n-propylaluminum N-ethyl-3-pyrrolidinyl ethoxide, [0098]JI n-propylaluminum N-methyl-3-pyrrolidinyl n-propoxide, JI n-propylaluminum N-ethyl-3-pyrrolidinyl n-propoxide, JI n-propylaluminum N-methyl-3-pyrrolidinyl n-butoxide, JI n-propylaluminum N-ethyl-3-pyrrolidinyl n-butoxide, JI n-propylaluminum N-methyl-3-pyrrolidinyl hexyloxide, JI n-propylaluminum N-ethyl-3-pyrrolidinyl hexyloxide, JI n-propylaluminum N-methyl-3-pyrrolidinyl octyloxide, [0099]JI n-propylaluminum N-ethyl-3-pyrrolidinyl octyloxide, Di-n-butyl aluminum N-methyl-3-pyrrolidinyl ethoxide, Di-n-butyl aluminum N-ethyl-3-pyrrolidinyl ethoxide, Di-n-butyl aluminum N-methyl-3-pyrrolidinyl n-propoxide, Di-n-butyl aluminum N-ethyl-3-pyrrolidinyl n-propoxide, Di-n-butyl aluminum N-methyl-3-pyrrolidinyl n-butoxide, Di-n-butyl aluminum N-ethyl-3-pyrrolidinyl n-butoxide, di-n-butyl aluminum N-methyl-3-pyrrolidinyl hexyloxide, di-n-butyl aluminum N-ethyl-3-pyrrolidinyl hexyloxide, [0100]Di-n-butyl aluminum N-methyl-3-pyrrolidinyl octyloxide, Di-n-butyl aluminum N-ethyl-3-pyrrolidinyl octyloxide, Diisobutylaluminum N-methyl-3-pyrrolidinyl ethoxide, Diisobutylaluminum N-ethyl-3-pyrrolidinyl ethoxide, Diisobutylaluminum N-methyl-3-pyrrolidinyl n-propoxide, Diisobutylaluminum N-ethyl-3-pyrrolidinyl n-propoxide, Diisobutylaluminum N-methyl-3-pyrrolidinyl n-butoxide, diisobutylaluminum N-ethyl-3-pyrrolidinyl n-butoxide, diisobutylaluminum N-methyl-3-pyrrolidinyl hexyloxide, [0101]Diisobutylaluminum N-ethyl-3-pyrrolidinyl hexyloxide, Diisobutylaluminum N-methyl-3-pyrrolidinyl octyloxide, Diisobutylaluminum N-ethyl-3-pyrrolidinyl octyloxide, Dihexylaluminum N-methyl-3-pyrrolidinyl ethoxide, Dihexylaluminum N-ethyl-3-pyrrolidinyl ethoxide, Dihexylaluminum N-methyl-3-pyrrolidinyl n-propoxide, Dihexylaluminum N-ethyl-3-pyrrolidinyl n-propoxide, Dihexylaluminum N-methyl-3-pyrrolidinyl n-butoxide, Dihexylaluminum N-ethyl-3-pyrrolidinyl n-butoxide, dihexylaluminum N-methyl-3-pyrrolidinyl hexyloxide, dihexylaluminum N-ethyl-3-pyrrolidinyl hexyloxide, [0102]Dihexylaluminum N-methyl-3-pyrrolidinyl octyloxide, Dihexylaluminum N-ethyl-3-pyrrolidinyl octyloxide, Diocetylaluminum N-methyl-3-pyrrolidinyl ethoxide, Diocetylaluminum N-ethyl-3-pyrrolidinyl ethoxide, Diocetylaluminum N-methyl-3-pyrrolidinyl n-propoxide, Diocetylaluminum N-ethyl-3-pyrrolidinyl n-propoxide, Diocetylaluminum N-methyl-3-pyrrolidinyl n-butoxide, Diocetylaluminum N-ethyl-3-pyrrolidinyl n-butoxide,

Dioctylaluminum N-methyl-3-pyrrolidinyl hexyloxide, Dioctylaluminum N-ethyl-3-pyrrolidinyl hexyloxide, dioctylaluminum N-methyl-3-pyrrolidinyl octyloxide, dioctylaluminum N-ethyl-3-pyrrolidinyl octyloxide, etc. are mentioned.

[0103] As an example of a dialkyl aluminum N-alkyl piperidinyl alkoxide, Dimethylaluminum N-methyl-2-piperidinyl ethoxide, Dimethylaluminum N-ethyl-2-piperidinyl ethoxide, Dimethylaluminum N-methyl-2-piperidinyl n-propoxide, Dimethylaluminum N-ethyl-2-piperidinyl n-propoxide, Dimethylaluminum N-methyl-2-piperidinyl n-butoxide, Dimethylaluminum N-ethyl-2-piperidinyl n-butoxide, Dimethylaluminum N-methyl-2-piperidinyl hexyloxide, Dimethylaluminum N-ethyl-2-piperidinyl hexyloxide, Dimethylaluminum N-methyl-2-piperidinyl octyloxide, dimethylaluminum N-ethyl-2-piperidinyl octyloxide, diethylaluminum N-methyl-2-piperidinyl ethoxide, [0104] Diethylaluminum N-ethyl-2-piperidinyl ethoxide, Diethylaluminum N-methyl-2-piperidinyl n-propoxide, Diethylaluminum N-ethyl-2-piperidinyl n-propoxide, Diethylaluminum N-methyl-2-piperidinyl n-butoxide, Diethylaluminum N-ethyl-2-piperidinyl n-butoxide, Diethylaluminum N-methyl-2-piperidinyl hexyloxide, Diethylaluminum N-ethyl-2-piperidinyl hexyloxide, Diethylaluminum N-methyl-2-piperidinyl octyloxide, Diethylaluminum N-ethyl-2-piperidinyl octyloxide, JI n-propylaluminum N-methyl-2-piperidinyl ethoxide, JI n-propylaluminum N-ethyl-2-piperidinyl ethoxide and JI n-propylaluminum N-methyl-2-piperidinyl n-propoxide and JI n-propylaluminum N-ethyl-2-piperidinyl n-propoxide, [0105] JI n-propylaluminum N-methyl-2-piperidinyl n-butoxide, JI n-propylaluminum N-ethyl-2-piperidinyl n-butoxide, JI n-propylaluminum N-methyl-2-piperidinyl hexyloxide, JI n-propylaluminum N-ethyl-2-piperidinyl hexyloxide, JI n-propylaluminum N-methyl-2-piperidinyl octyloxide, JI n-propylaluminum N-ethyl-2-piperidinyl octyloxide, di-n-butyl aluminum N-methyl-2-piperidinyl ethoxide, di-n-butyl aluminum N-ethyl-2-piperidinyl ethoxide, [0106] Di-n-butyl aluminum N-methyl-2-piperidinyl n-propoxide, Di-n-butyl aluminum N-ethyl-2-piperidinyl n-propoxide, Di-n-butyl aluminum N-methyl-2-piperidinyl n-butoxide, Di-n-butyl aluminum N-ethyl-2-piperidinyl n-butoxide, Di-n-butyl aluminum N-methyl-2-piperidinyl hexyloxide, di-n-butyl aluminum N-ethyl-2-piperidinyl hexyloxide, di-n-butyl aluminum N-methyl-2-piperidinyl octyloxide, [0107] Di-n-butyl aluminum N-ethyl-2-piperidinyl octyloxide, Diisobutylaluminum N-methyl-2-piperidinyl ethoxide, Diisobutylaluminum N-ethyl-2-piperidinyl ethoxide, Diisobutylaluminum N-methyl-2-piperidinyl n-propoxide, Diisobutylaluminum N-ethyl-2-piperidinyl n-propoxide, Diisobutylaluminum N-methyl-2-piperidinyl n-butoxide, diisobutylaluminum N-ethyl-2-piperidinyl n-butoxide, diisobutylaluminum N-methyl-2-piperidinyl hexyloxide, [0108] Diisobutylaluminum N-ethyl-2-piperidinyl hexyloxide, Diisobutylaluminum N-methyl-2-piperidinyl octyloxide, Diisobutylaluminum N-ethyl-2-piperidinyl octyloxide, Dihexylaluminum N-methyl-2-piperidinyl ethoxide, Dihexylaluminum N-ethyl-2-piperidinyl ethoxide, Dihexylaluminum N-methyl-2-piperidinyl n-propoxide, Dihexylaluminum N-ethyl-2-piperidinyl n-propoxide, Dihexylaluminum N-methyl-2-piperidinyl n-butoxide, Dihexylaluminum N-ethyl-2-piperidinyl n-butoxide, Dihexylaluminum N-methyl-2-piperidinyl hexyloxide, dihexylaluminum N-ethyl-2-piperidinyl hexyloxide, dihexylaluminum N-methyl-2-piperidinyl octyloxide, [0109] Dihexylaluminum N-ethyl-2-piperidinyl octyloxide, Dioctylaluminum N-methyl-2-piperidinyl ethoxide, Dioctylaluminum N-ethyl-2-piperidinyl ethoxide, Dioctylaluminum N-methyl-2-piperidinyl n-propoxide,

Dioctylaluminum N-ethyl-2-piperidinyl n-propoxide, Dioctylaluminum N-methyl-2-piperidinyl n-butoxide, Dioctylaluminum N-ethyl-2-piperidinyl n-butoxide, Dioctylaluminum N-methyl-2-piperidinyl hexyloxide, Dioctylaluminum N-ethyl-2-piperidinyl hexyloxide, Dioctylaluminum N-methyl-2-piperidinyl octyloxide, Dioctylaluminum N-ethyl-2-piperidinyl octyloxide, dimethylaluminum N-methyl-3-piperidinyl ethoxide, dimethylaluminum N-ethyl-3-piperidinyl ethoxide, [0110]Dimethylaluminum N-methyl-3-piperidinyl n-propoxide, Dimethylaluminum N-ethyl-3-piperidinyl n-propoxide, Dimethylaluminum N-methyl-3-piperidinyl n-butoxide, Dimethylaluminum N-ethyl-3-piperidinyl n-butoxide, Dimethylaluminum N-methyl-3-piperidinyl hexyloxide, Dimethylaluminum N-ethyl-3-piperidinyl hexyloxide, Dimethylaluminum N-methyl-3-piperidinyl octyloxide, Dimethylaluminum N-ethyl-3-piperidinyl octyloxide, Diethylaluminum N-methyl-3-piperidinyl ethoxide, Diethylaluminum N-ethyl-3-piperidinyl ethoxide, Diethylaluminum N-methyl-3-piperidinyl n-propoxide, Diethylaluminum N-ethyl-3-piperidinyl n-propoxide, diethylaluminum N-methyl-3-piperidinyl n-butoxide, diethylaluminum N-ethyl-3-piperidinyl n-butoxide, [0111]Diethylaluminum N-methyl-3-piperidinyl hexyloxide, Diethylaluminum N-ethyl-3-piperidinyl hexyloxide, Diethylaluminum N-methyl-3-piperidinyl octyloxide, Diethylaluminum N-ethyl-3-piperidinyl octyloxide, JI n-propylaluminum N-methyl-3-piperidinyl ethoxide, JI n-propylaluminum N-ethyl-3-piperidinyl ethoxide, JI n-propylaluminum N-methyl-3-piperidinyl n-propoxide, JI n-propylaluminum N-ethyl-3-piperidinyl n-propoxide and JI n-propylaluminum N-methyl-3-piperidinyl n-butoxide and JI n-propylaluminum N-ethyl-3-piperidinyl n-butoxide, [0112]JI n-propylaluminum N-methyl-3-piperidinyl hexyloxide, JI n-propylaluminum N-ethyl-3-piperidinyl hexyloxide, JI n-propylaluminum N-methyl-3-piperidinyl octyloxide, JI n-propylaluminum N-ethyl-3-piperidinyl octyloxide, Di-n-butyl aluminum N-methyl-3-piperidinyl ethoxide, Di-n-butyl aluminum N-ethyl-3-piperidinyl ethoxide, di-n-butyl aluminum N-methyl-3-piperidinyl n-propoxide, di-n-butyl aluminum N-ethyl-3-piperidinyl n-propoxide, [0113]Di-n-butyl aluminum N-methyl-3-piperidinyl n-butoxide, Di-n-butyl aluminum N-ethyl-3-piperidinyl n-butoxide, Di-n-butyl aluminum N-methyl-3-piperidinyl hexyloxide, Di-n-butyl aluminum N-ethyl-3-piperidinyl hexyloxide, Di-n-butyl aluminum N-methyl-3-piperidinyl octyloxide, Di-n-butyl aluminum N-ethyl-3-piperidinyl octyloxide, diisobutylaluminum N-methyl-3-piperidinyl ethoxide, diisobutylaluminum N-ethyl-3-piperidinyl ethoxide, [0114]Diisobutylaluminum N-methyl-3-piperidinyl n-propoxide, Diisobutylaluminum N-ethyl-3-piperidinyl n-propoxide, Diisobutylaluminum N-methyl-3-piperidinyl n-butoxide, Diisobutylaluminum N-ethyl-3-piperidinyl n-butoxide, Diisobutylaluminum N-methyl-3-piperidinyl hexyloxide, Diisobutylaluminum N-ethyl-3-piperidinyl hexyloxide, diisobutylaluminum N-methyl-3-piperidinyl octyloxide, diisobutylaluminum N-ethyl-3-piperidinyl octyloxide, [0115]Dihexylaluminum N-methyl-3-piperidinyl ethoxide, Dihexylaluminum N-ethyl-3-piperidinyl ethoxide, Dihexylaluminum N-methyl-3-piperidinyl n-propoxide, Dihexylaluminum N-ethyl-3-piperidinyl n-propoxide, Dihexylaluminum N-methyl-3-piperidinyl n-butoxide, Dihexylaluminum N-ethyl-3-piperidinyl n-butoxide, Dihexylaluminum N-methyl-3-piperidinyl hexyloxide, Dihexylaluminum N-ethyl-3-piperidinyl hexyloxide, Dihexylaluminum N-methyl-3-piperidinyl octyloxide, Dihexylaluminum N-ethyl-3-piperidinyl octyloxide, Dioctylaluminum N-methyl-3-piperidinyl ethoxide, dioctylaluminum N-ethyl-3-piperidinyl ethoxide, dioctylaluminum



N-methyl-3-piperidinyl n-propoxide, [0116] Dioctylaluminum N-ethyl-3-piperidinyl n-propoxide, Dioctylaluminum N-methyl-3-piperidinyl n-butoxide, Dioctylaluminum N-ethyl-3-piperidinyl n-butoxide, Dioctylaluminum N-methyl-3-piperidinyl hexyloxide, Dioctylaluminum N-ethyl-3-piperidinyl hexyloxide, Dioctylaluminum N-methyl-3-piperidinyl octyloxide, Dioctylaluminum N-ethyl-3-piperidinyl octyloxide, Dimethylaluminum N-methyl-4-piperidinyl ethoxide, Dimethylaluminum N-ethyl-4-piperidinyl ethoxide, Dimethylaluminum N-methyl-4-piperidinyl n-propoxide, Dimethylaluminum N-ethyl-4-piperidinyl n-propoxide, Dimethylaluminum N-methyl-4-piperidinyl n-butoxide, dimethylaluminum N-ethyl-4-piperidinyl n-butoxide, dimethylaluminum N-methyl-4-piperidinyl hexyloxide, [0117] Dimethylaluminum N-ethyl-4-piperidinyl hexyloxide, Dimethylaluminum N-methyl-4-piperidinyl octyloxide, Dimethylaluminum N-ethyl-4-piperidinyl octyloxide, Diethylaluminum N-methyl-4-piperidinyl ethoxide, Diethylaluminum N-ethyl-4-piperidinyl ethoxide, Diethylaluminum N-methyl-4-piperidinyl n-propoxide, Diethylaluminum N-ethyl-4-piperidinyl n-propoxide, Diethylaluminum N-methyl-4-piperidinyl n-butoxide, Diethylaluminum N-ethyl-4-piperidinyl n-butoxide, Diethylaluminum N-methyl-4-piperidinyl hexyloxide, Diethylaluminum N-ethyl-4-piperidinyl hexyloxide, diethylaluminum N-methyl-4-piperidinyl octyloxide, diethylaluminum N-ethyl-4-piperidinyl octyloxide, [0118] Ji n-propylaluminum N-methyl-4-piperidinyl ethoxide, Ji n-propylaluminum N-ethyl-4-piperidinyl ethoxide, Ji n-propylaluminum N-methyl-4-piperidinyl n-propoxide, Ji n-propylaluminum N-ethyl-4-piperidinyl n-propoxide, Ji n-propylaluminum N-methyl-4-piperidinyl n-butoxide, Ji n-propylaluminum N-ethyl-4-piperidinyl n-butoxide, Ji n-propylaluminum N-methyl-4-piperidinyl hexyloxide, Ji n-propylaluminum N-ethyl-4-piperidinyl hexyloxide, [0119] Ji n-propylaluminum N-methyl-4-piperidinyl octyloxide, Ji n-propylaluminum N-ethyl-4-piperidinyl octyloxide, Di-n-butyl aluminum N-methyl-4-piperidinyl ethoxide, Di-n-butyl aluminum N-ethyl-4-piperidinyl ethoxide, Di-n-butyl aluminum N-methyl-4-piperidinyl n-propoxide, Di-n-butyl aluminum N-ethyl-4-piperidinyl n-propoxide, di-n-butyl aluminum N-methyl-4-piperidinyl n-butoxide, di-n-butyl aluminum N-ethyl-4-piperidinyl n-butoxide, [0120] Di-n-butyl aluminum N-methyl-4-piperidinyl hexyloxide, Di-n-butyl aluminum N-ethyl-4-piperidinyl hexyloxide, Di-n-butyl aluminum N-methyl-4-piperidinyl octyloxide, Di-n-butyl aluminum N-ethyl-4-piperidinyl octyloxide, Diisobutylaluminum N-methyl-4-piperidinyl ethoxide, Diisobutylaluminum N-ethyl-4-piperidinyl ethoxide, Diisobutylaluminum N-methyl-4-piperidinyl n-propoxide, Diisobutylaluminum N-ethyl-4-piperidinyl n-propoxide, diisobutylaluminum N-methyl-4-piperidinyl n-butoxide, diisobutylaluminum N-ethyl-4-piperidinyl n-butoxide, [0121] Diisobutylaluminum N-methyl-4-piperidinyl hexyloxide, Diisobutylaluminum N-ethyl-4-piperidinyl hexyloxide, Diisobutylaluminum N-methyl-4-piperidinyl octyloxide, Diisobutylaluminum N-ethyl-4-piperidinyl octyloxide, Dihexylaluminum N-methyl-4-piperidinyl ethoxide, Dihexylaluminum N-ethyl-4-piperidinyl ethoxide, Dihexylaluminum N-methyl-4-piperidinyl n-propoxide, Dihexylaluminum N-ethyl-4-piperidinyl n-propoxide, Dihexylaluminum N-methyl-4-piperidinyl n-butoxide, dihexylaluminum N-ethyl-4-piperidinyl n-butoxide, dihexylaluminum N-methyl-4-piperidinyl hexyloxide, [0122] Dihexylaluminum N-ethyl-4-piperidinyl hexyloxide, Dihexylaluminum N-methyl-4-piperidinyl octyloxide, Dihexylaluminum N-ethyl-4-piperidinyl octyloxide, Dioctylaluminum N-methyl-4-piperidinyl ethoxide, Dioctylaluminum N-ethyl-4-piperidinyl ethoxide, Dioctylaluminum

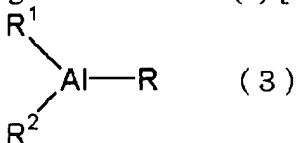
N-methyl-4-piperidiny l n-propoxide, Dioctylaluminum N-ethyl-4-piperidiny l n-propoxide, Dioctylaluminum N-methyl-4-piperidiny l n-butoxide, Dioctylaluminum N-ethyl-4-piperidiny l n-butoxide, Dioctylaluminum N-methyl-4-piperidiny l hexyloxide, Dioctylaluminum N-ethyl-4-piperidiny l hexyloxide, dioctylaluminum N-methyl-4-piperidiny l octyloxide, dioctylaluminum N-ethyl-4-piperidiny l octyloxide, etc. are mentioned.

[0123]As an example of a dialkyl aluminum 1-pyrrolidine alkoxide, Dimethylaluminum 1-pyrrolidine ethoxide, dimethylaluminum 1-pyrrolidine n-propoxide, Dimethylaluminum 1-pyrrolidine n-butoxide, dimethylaluminum 1-pyrrolidine hexyloxide, Dimethylaluminum 1-pyrrolidine octyloxide, diethylaluminum 1-pyrrolidine ethoxide, Diethylaluminum 1-pyrrolidine n-propoxide, diethylaluminum 1-pyrrolidine n-butoxide, Diethylaluminum 1-pyrrolidine hexyloxide, diethylaluminum 1-pyrrolidine octyloxide, JI n-propylaluminum 1-pyrrolidine ethoxide, [0124]JI n-propylaluminum 1-pyrrolidine n-propoxide, JI n-propylaluminum 1-pyrrolidine n-butoxide, JI n-propylaluminum 1-pyrrolidine hexyloxide, JI n-propylaluminum 1-pyrrolidine octyloxide, Di-n-butyl aluminum 1-pyrrolidine ethoxide, di-n-butyl aluminum 1-pyrrolidine n-propoxide, Di-n-butyl aluminum 1-pyrrolidine n-butoxide, di-n-butyl aluminum 1-pyrrolidine hexyloxide, Di-n-butyl aluminum 1-pyrrolidine octyloxide, diisobutylaluminum 1-pyrrolidine ethoxide, Diisobutylaluminum 1-pyrrolidine n-propoxide, diisobutylaluminum 1-pyrrolidine n-butoxide, diisobutylaluminum 1-pyrrolidine hexyloxide, [0125]Diisobutylaluminum 1-pyrrolidine octyloxide, dihexylaluminum 1-pyrrolidine ethoxide, Dihexylaluminum 1-pyrrolidine n-propoxide, dihexylaluminum 1-pyrrolidine n-butoxide, Dihexylaluminum 1-pyrrolidine hexyloxide, dihexylaluminum 1-pyrrolidine octyloxide, Dioctylaluminum 1-pyrrolidine ethoxide, dioctylaluminum 1-pyrrolidine n-propoxide, Dioctylaluminum 1-pyrrolidine n-butoxide, dioctylaluminum 1-pyrrolidine hexyloxide, Dioctylaluminum 1-pyrrolidine octyloxide etc. are mentioned, Especially Dimethylaluminum 1-pyrrolidine ethoxide, diethylaluminum 1-pyrrolidine ethoxide, JI n-propylaluminum 1-pyrrolidine ethoxide, di-n-butyl aluminum 1-pyrrolidine ethoxide, Diisobutylaluminum 1-pyrrolidine ethoxide, dihexylaluminum 1-pyrrolidine ethoxide, and dioctylaluminum 1-pyrrolidine ethoxide are preferred.

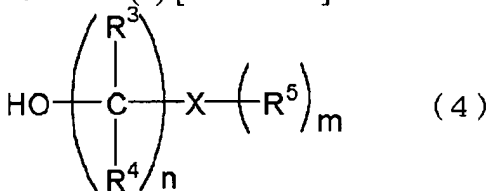
[0126]As an example of a dialkyl aluminum 1-piperidine alkoxide, Dimethylaluminum 1-piperidine ethoxide, dimethylaluminum 1-piperidine n-propoxide, Dimethylaluminum 1-piperidine n-butoxide, dimethylaluminum 1-piperidine hexyloxide, Dimethylaluminum 1-piperidine octyloxide, diethylaluminum 1-piperidine ethoxide, diethylaluminum 1-piperidine n-propoxide, [0127]Diethylaluminum 1-piperidine n-butoxide, diethylaluminum 1-piperidine hexyloxide, Diethylaluminum 1-piperidine octyloxide, JI n-propylaluminum 1-piperidine ethoxide, JI n-propylaluminum 1-piperidine n-propoxide, JI n-propylaluminum 1-piperidine n-butoxide, JI n-propylaluminum 1-piperidine hexyloxide, JI n-propylaluminum 1-piperidine octyloxide, Di-n-butyl aluminum 1-piperidine ethoxide, di-n-butyl aluminum 1-piperidine n-propoxide, Di-n-butyl aluminum 1-piperidine n-butoxide, di-n-butyl aluminum 1-piperidine hexyloxide, di-n-butyl aluminum 1-piperidine octyloxide, [0128]Diisobutylaluminum 1-piperidine ethoxide, diisobutylaluminum 1-piperidine n-propoxide, Diisobutylaluminum 1-piperidine n-butoxide, diisobutylaluminum 1-piperidine hexyloxide, Diisobutylaluminum 1-piperidine octyloxide, dihexylaluminum 1-piperidine ethoxide, Dihexylaluminum 1-piperidine n-

propoxide, dihexylaluminum 1-piperidine n-butoxide, Dihexylaluminum 1-piperidine hexyloxide, dihexylaluminum 1-piperidine octyloxide, Dioctylaluminum 1-piperidine ethoxide, dioctylaluminum 1-piperidine n-propoxide, Dioctylaluminum 1-piperidine n-butoxide, dioctylaluminum 1-piperidine hexyloxide, dioctylaluminum 1-piperidine octyloxide, etc. are mentioned.

[0129]Trialkylaluminium these ingredients (B) are indicated to be by the following general formulas (3) [Formula 6]



( $R^1$  and  $R^2$  are the same as the case of a general formula (1) among a formula, and R may be the same as that of  $R^1$  and  $R^2$ , or may differ, and expresses an alkyl group with 1-18 carbon atoms.) -- functional group content alcohol shown by the following general formulas (4) [Formula 7]



( $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ , X, n, and m express the same meaning as the case of a general formula (1) among a formula.) -- it is easily obtained by making it react.

[0130]That is, hydrogen of -OH of a general formula (4) reacts to -R of a general formula (3), and an ingredient (B) generates by being set to hydrocarbon RH and escaping. This reaction is indicated in detail to Elsevier Publishing Company T. Mole work, Organoaluminium Compounds, and 1972. For example, di-n-butyl aluminum methoxy ethoxide is obtained by making methoxy ethanol react to Tori n-butylaluminum. It is preferred to perform this reaction in inert hydrocarbon solvents, such as pentane, hexane, heptane, Deccan, cyclohexane, benzene, toluene, and xylene.

[0131]Although concentration in trialkylaluminium of a general formula (3) and a reactional solvent of functional group content alcohol of a general formula (4) is arbitrary, 1 or less mol/L is preferred. a reaction of trialkylaluminium of a general formula (3), and functional group content alcohol of a general formula (4) -- both mole ratio 1.1:0.9 to 0.9:1.1 -- it carries out by 1.05:0.95 to 0.95:1.05 preferably.

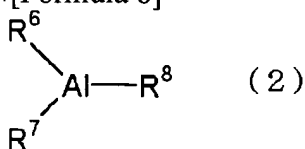
[0132]reaction temperature -78 \*\* - the boiling point of a solvent -- desirable -- 0 \*\* - the boiling point of a solvent -- 30 \*\* - the boiling point of a solvent, and reaction time are 1 hours or more still more preferably 30 minutes or more preferably 5 minutes or more still more preferably. Although distilling off under decompression may remove a solvent after ending reaction, using with a solution, without removing a solvent is preferred.

[0133]Although activity and environmental stress cracking resistance (ESCR) improve under polymerization conditions which make hydrogen coexist with ethylene compared with a case where an ingredient (B) and an ingredient (C) completely are not contacted when an ingredient (C) is contacted without contacting an ingredient (B), creep resistance does not improve. Although details of this reason are unknown, since an ingredient (B) has the work which introduces long chain branching of moderate length or a number into

a specific molecular weight region in this catalyst, by a gel penetration chromatograph (GPC), it thinks because detection has the work which makes an ultrahigh molecular weight component of the difficult minimum quantity.

[0134][-- ingredient (C):trialkylaluminium] -- trialkylaluminium of an ingredient (C) used by this invention -- a general formula (2)

[Formula 8]



(among a formula,  $R^6$ ,  $R^7$ , and  $R^8$  may be the same, or may differ from each other, and express an alkyl group with 1-18 carbon atoms.) -- it is the trialkylaluminium shown. As an example of  $R^6$ ,  $R^7$ , and  $R^8$ , methyl, ethyl, n-propyl, n-butyl, isobutyl, pentyl, hexyl, octyl, decyl, dodecyl, etc. are mentioned.

[0135]As an example of trialkylaluminium, Trimethylaluminum, triethylaluminum, Tri n-propylaluminum, Tri n-butylaluminum, triisobutylaluminum, trihexyl aluminium, trioctyl aluminum, etc. are mentioned, and Tri n-butylaluminum, triisobutylaluminum, and trihexyl aluminium are especially preferred.

[0136]When an ingredient (B) is contacted without contacting an ingredient (C), compared with a case where an ingredient (B) and an ingredient (C) completely are not contacted, polymerization activity falls greatly, and although creep resistance improves under polymerization conditions which make hydrogen coexist with ethylene, ESCR does not improve. Although details of this reason are unknown, an ingredient (C) is considered because it has the work which changes distribution of short-chain branch by copolymerization with alpha olefin in this catalyst.

[0137][Catalyst] In this invention, after being calcinated and activated, an ethylene system polymer is manufactured according to a catalyst which contacted a solid chromium catalyst ingredient of an ingredient (A) to a dialkyl aluminum functional group content alkoxide of an ingredient (B), and trialkylaluminium of an ingredient (C). Contact of an ingredient (B) and an ingredient (C) introduces an ingredient (C) into a polymerization reaction machine independently at the (a) ingredient (A) ingredient (B) \*\*, How to contact under existence of ethylene or nonexistence and within a polymerization reaction machine, (b) Contact an ingredient (A) and an ingredient (B) beforehand, and introduce this contactant and an ingredient (C) into a polymerization reaction machine independently, How to contact under existence of ethylene or nonexistence and within a polymerization reaction machine, (c) Contact an ingredient (A) and an ingredient (C) beforehand, and introduce this contactant and an ingredient (B) into a polymerization reaction machine independently, How to contact under existence of ethylene or nonexistence and within a polymerization reaction machine, (d) Although which methods, such as the method of contacting beforehand an ingredient (A), an ingredient (B), and an ingredient (C), and introducing this contactant the bottom of existence of ethylene or nonexistence and into a polymerization reaction machine, may be used, a method of (d) is preferred also in these.

[0138]Furthermore as the method of (d), an ingredient (d-1) (A), an ingredient (B), and an ingredient (C) are contacted in an inert hydrocarbon solvent, How to introduce the bottom of existence of ethylene or nonexistence, and into a polymerization reaction

machine then, (d-2) After considering it as a catalyst which contacted an ingredient (A), an ingredient (B), and an ingredient (C) in an inert hydrocarbon solvent, removed a solvent further, and was dried, any may be sufficient as a method of introducing the bottom of existence of ethylene or nonexistence, and into a polymerization reaction machine, etc., but a method of (d-2) is preferred.

[0139]After contacting an ingredient (B) for an ingredient (A) in an inert hydrocarbon (d-2-1) solvent as a method [ further / (d-2) ], Next, after considering it as a catalyst which contacted an ingredient (C), removed a solvent further and was dried, After contacting an ingredient (C) for an ingredient (A) in a method of introducing the bottom of existence of ethylene or nonexistence, and into a polymerization reaction machine, and an inert hydrocarbon (d-2-2) solvent, Next, after considering it as a catalyst which contacted an ingredient (B), removed a solvent further and was dried, A mixture of an ingredient (B) and an ingredient (C) is contacted for an ingredient (A) in a method of introducing the bottom of existence of ethylene or nonexistence, and into a polymerization reaction machine, and an inert hydrocarbon (d-2-3) solvent, After considering it as a catalyst which furthermore removed a solvent and was dried, any may be sufficient as a method of introducing the bottom of existence of ethylene or nonexistence, and into a polymerization reaction machine, etc., but a method of (d-2-1) is preferred.

[0140]Quantitative relation of an ingredient (B) and an ingredient (C) to contact is within the limits which fulfills following (1) thru/or all conditions of (3).

(1) a mole ratio to a chromium atom -- 0.1-5 -- desirable -- a sum total mole ratio of 0.2-4, an ingredient [ still more preferably as opposed to 0.3-3, and (2) chromium atoms ] (B), and an ingredient (C) -- 0.2-6 -- desirable -- 0.4-5 -- further -- desirable -- 0.6-4. (3) a mole ratio of an ingredient (B) and an ingredient (C) -- 0.1-10 -- desirable -- 0.2-5 -- further -- desirable -- 0.3-3.

[0141]When quantitative relation of an ingredient (B) and an ingredient (C) is within the limits of the above, ethylene polymerization activity improves from a case where an ingredient (B) and an ingredient (C) are not contacted. Under polymerization conditions which make hydrogen coexist with ethylene, creep resistance and ESCR improve greatly. in less than the above-mentioned range, an effect which contacted an ingredient (B) and an ingredient (C) also under polymerization conditions which make hydrogen coexist with ethylene does not show up, and ethylene polymerization activity, creep resistance, and ESCR are not different from a case where do not improve and an ingredient (B) and an ingredient (C) are not contacted. If the above-mentioned range is exceeded, although creep resistance and ESCR will improve compared with a case where an ingredient (B) and an ingredient (C) completely are not contacted, ethylene polymerization activity falls substantially. Although details of a reason for this activity fall are unknown, it thinks because a superfluous ingredient (B) combined with the chromium active spot and has checked an ethylene polymerization reaction.

[0142]As a method of making an ingredient (A) contacting, an ingredient (B) and an ingredient (C), An ingredient (A) after calcination activation, propane, n-butane, isobutane, n-pentane, Isopentane, hexane, heptane, octane, Deccan, cyclohexane, Inert hydrocarbon solvents, such as benzene, toluene, and xylene, are mixed, it is considered as a slurry regime, and it is preferred to this an ingredient (B) and an ingredient (C), and to add an ingredient (B) first and then to add an ingredient (C) preferably. An ingredient (B) and an ingredient (C) do not need to be diluted with a solvent, and, Although it may

dilute with inert hydrocarbon solvents, such as propane, n-butane, isobutane, n-pentane, isopentane, hexane, heptane, octane, Deccan, cyclohexane, benzene, toluene, and xylene, what is diluted with the above-mentioned inert hydrocarbon solvent is preferred.

[0143] Although the amount of solvents per 1g of ingredients (A) after calcination activation can use arbitrary quantity, it is preferred that it is the quantity which can agitate by a slurry regime at least. Still more preferably, contact temperatures are 20-80 \*\*, and 0-150 \*\* of contact time [ 10-100 \*\* of ] is 1 to 4 hours still more preferably preferably for 30 minutes - 6 hours for 5 minutes - 8 hours. Conditions that each stage in a case of adding an ingredient (B) first and then adding an ingredient (C) is also the same are preferred. An ingredient (B) and an ingredient (C) react to a chromium atom of an ingredient (A) in which at least a part became 6 values after calcination activation, and are returned to a chromium atom of a low valence. After contact of an ingredient (B) and an ingredient (C) can be easily checked from becoming green or blue-green to an ingredient (A) after calcination activation of this being orange peculiar to a chromium atom of 6 values (what was returned to a trivalent or divalent chromium atom is presumed.).

[0144] It is preferred to dry by dissociating by removal or filtration under decompression of a solvent, after contacting to an ingredient (A) of an ingredient (B) and an ingredient (C), and to separate a catalyst from a solvent as free fluid powder. If it is kept for a long time without separating from a solvent, compared with a case where an ingredient (B) and an ingredient (C) completely are not contacted, creep resistance and ESCR will improve on a par with a case where an ingredient (B) and an ingredient (C) are contacted, but. A problem to which ethylene polymerization activity falls substantially by degradation with the passage of time is produced. Although details of this reason are also unknown, in a solvent, a reaction with the chromium active spot of an ingredient (A), an ingredient (B), and an ingredient (C) continues advancing, and it is thought that it changes to structure which checks an ethylene polymerization reaction. Therefore, if contact is completed, it is necessary to separate a solvent promptly. time taken to separate a solvent and to dry after an end of contact -- contact time -- less than 1 time is still more preferably preferred less than twice preferably less than 3 times. As for a catalyst after an end of dry, it is preferred that it is smooth free mobility (freeflowing). mass produced as a rule of thumb of desiccation by residual mass of a solvent applying density of a solvent to pore volume of a catalyst -- it is [ 1/10 or less ] preferably preferred 1/30 and to have become 1/100 or less still more preferably.

[0145] It faces [ manufacturing an ethylene system polymer of this invention, and ] using the above-mentioned catalyst, and the liquid phase polymerizing method or gas phase polymerization process like slurry polymerization and solution polymerization, etc. can be adopted. The liquid phase polymerizing method is usually enforced in a hydrocarbon solvent. As a hydrocarbon solvent, inert hydrocarbon, such as propane, n-butane, isobutane, n-pentane, isopentane, hexane, heptane, octane, Deccan, cyclohexane, benzene, toluene, and xylene, is independent, or a mixture is used.

[0146] What is called condensing mode in which can adopt the polymerizing methods usually learned, such as a fluid bed and a churning floor, and a medium of heat-of-polymerization removal is made to live together by a case under inactive gas coexistence can also be used for gas phase polymerization process. Polymerization temperature in the liquid phase or gas phase polymerization process is generally 0-300 \*\*, and is 70-150 \*\*

still more preferably 50-180 \*\* preferably 20-200 \*\* practical. Sufficient arbitrary concentration to advance a polymerization may be sufficient as catalyst concentration and ethylene concentration in a reactor.

[0147]In this invention, in order to manufacture an ethylene system polymer excellent in creep resistance and ESCR which are made into the purpose, especially an ethylene system polymer which fitted blow molding products and fitted large-sized blow molding products above all, it is indispensable to polymerize by making hydrogen coexist with ethylene. Although hydrogen generally has the work as what is called a chain transfer agent for adjusting a molecular weight, it also has work which raises creep resistance and ESCR in this invention, respectively, and this is one of the most important points of this invention. An example of conventional technology which showed clearly that it had the effect that hydrogen raises creep resistance and ESCR is not found.

[0148]Although details of a reason an effect is acquired by coexistence of hydrogen are unknown, In ethylene polymerization by this catalyst, since it has the work which introduces long chain branching of moderate length or a number into a specific molecular weight region, it thinks because it has the work which changes distribution of short-chain branch by copolymerization with alpha olefin.

[0149]in the case of the liquid phase polymerizing method, hydrogen concentration in a polymerization reaction machine is written as concentration (%) ( $H_c$  in the liquid phase.) -- ethylene concentration (it is written as  $E_{Tc}$ .) in the liquid phase -- following formula: [Equation 5]  $1.0 \times 10^{-6} \leq H_c/E_{Tc} \leq 1.0 \times 10^{-2}$ , desirable --  $3.0 \times 10^{-6} \leq H_c/E_{Tc} \leq$  -- it polymerizes  $8.0 \times 10^{-3}$  on the conditions with which the relation of  $5.0 \times 10^{-6} \leq H_c/E_{Tc} \leq 5.0 \times 10^{-3}$  is filled still more preferably.

[0150]In the case of gas phase polymerization process, the hydrogen content pressure (MPa) (it is written as  $H_p$ .) in a polymerization reaction machine and the ethylene partial pressure (MPa) (it is written as  $E_{Tp}$ .) in a polymerization reaction machine are following formulas. : [Equation 6]  $1.0 \times 10^{-4} \leq H_p/E_{Tp} \leq 1.0$  -- desirable --  $3.0 \times 10^{-4} \leq H_p/E_{Tp} \leq$  -- it polymerizes  $8.0 \times 10^{-1}$  on the conditions with which the relation of  $5.0 \times 10^{-4} \leq H_p/E_{Tp} \leq 5.0 \times 10^{-1}$  is filled still more preferably.

[0151]The ratio of concentration or a division ratio of hydrogen and ethylene made to coexist with ethylene can be easily adjusted by changing a division ratio of hydrogen and ethylene. Since work as a chain transfer agent also has hydrogen as mentioned above, when  $H_c/E_{Tc}$  or  $H_p/E_{Tp}$  is changed, polymerization temperature must also be changed in order to obtain a product of the same HLMFR. That is, polymerization temperature must be raised when polymerization temperature is lowered when  $H_c/E_{Tc}$  or  $H_p/E_{Tp}$  is raised, and  $H_c/E_{Tc}$  or  $H_p/E_{Tp}$  is lowered.

[0152]When a value of  $H_c/E_{Tc}$  or  $H_p/E_{Tp}$  is less than the above-mentioned range, in the same HLMFR, creep resistance and ESCR are not different from a case where hydrogen is not made to live together, and, as for an ethylene system polymer obtained, an effect of improvement does not show up. When a value of  $H_c/E_{Tc}$  or  $H_p/E_{Tp}$  exceeds the above-mentioned range, in the same HLMFR, ethylene polymerization activity will fall [ an ethylene system polymer obtained ] substantially.

[0153]Since alpha olefin will carry out a byproduction from ethylene and this alpha olefin will carry out copolymerization to ethylene further if ethylene polymerization is performed using a catalyst of this invention, a copolymer of ethylene and alpha olefin can be obtained only from an ethylene monomer. Although a mechanism which carries out a

byproduction has unknown alpha olefin, since a byproduction does not happen when not contacting an ingredient (C), it is thought that some chromium active spots of an ingredient (A) are changed into the active spot of an alpha olefin byproduction by trialkylaluminium compound. As a kind of alpha olefin which carries out a byproduction, it is 1-butene, 1-hexene, 1-octene, etc., and there is especially much quantity of 1-hexene. Therefore, short-chain branches, such as ethyl branching, n-butyl branching, and n-hexyl branching, especially n-butyl branching are looked at by ethylene system polymer obtained only from ethylene. It turns out that quantity of density of an ethylene system polymer obtained as a mole ratio of an ingredient (C) to a chromium atom of an ingredient (A) becomes high in which alpha olefin carries out a byproduction as it tends to fall and this mole ratio becomes high increases. However, when an ethylene system polymer of density for which it asks only with alpha olefin which carries out a byproduction is not obtained, If needed, alpha olefins, such as propylene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 4-methyl-1-pentene, and 1-octene, can be introduced into independent or a two or more kind polymerization reaction machine, and copolymerization can be carried out.

[0154]an alpha olefin content in an ethylene system polymer obtained -- less than 15mol% -- less than 10mol% is preferably desirable. this invention -- as an ethylene system polymer -- HLMFR -- 0.1-1000g/10 minutes -- desirable -- 0.5-500g/10 minutes, and density -- 0.900 - 0.980 g/cm<sup>3</sup>, although a thing of 0.920 - 0.970 g/cm<sup>3</sup> is obtained preferably, Especially since it excels in balance of creep resistance and ESCR, blow molding products and a big effect above all with large-sized blow molding products are demonstrated. Especially ethylene system polymers for large-sized blow molding products of HLMFR of an ethylene system polymer for blow molding products are 1-15g/10 minutes for 1-100g/10 minutes. As for an ethylene system polymer for blow molding products, density of 0.935 - 0.955 g/cm<sup>3</sup> and especially density of an ethylene system polymer for large-sized blow molding products is 0.940 - 0.950 g/cm<sup>3</sup>.

[0155]In order to extend not only a single stage polymerization that manufactures an ethylene system polymer using one polymerization reaction machine as a polymerization method but molecular weight distribution, at least two polymerization reaction machines can be made to be able to connect, and multistage polymerization can also be performed. In the case of multistage polymerization, 2 step polymerization which continues and supplies a reaction mixture produced by making two polymerization reaction machines connect and polymerizing with a polymerization reaction machine of the first step succeeding a polymerization reaction machine of a second stage is preferred. A transfer in a polymerization reaction machine of a second stage is performed from a polymerization reaction machine of the first step by discharging continuously a polymerization reaction mixture from a second stage polymerization reaction machine by differential pressure through an interconnecting tube.

[0156]By adjusting hydrogen concentration and/or polymerization temperature, with the first-step polymerization reaction machine, the amount ingredient of polymers, With a second stage polymerization reaction machine, with a low molecular weight constituent or the first-step polymerization reaction machine A low molecular weight constituent, Although which method of manufacturing the amount ingredient of polymers with a second stage polymerization reaction machine, respectively may be used, Since a method of manufacturing a low molecular weight constituent does not need [ from a field of



productivity ] a flash tank of middle hydrogen in shift to a second stage from the first step with the amount ingredient of polymers, and a second stage polymerization reaction machine with the first-step polymerization reaction machine, it is desirable.

[0157]In the first step, adjusting a molecular weight an ethylene independent or if needed by a mass ratio or a division ratio ( $H_c/ET_c$  or  $H_p/ET_p$ ) with alpha olefin. [ as opposed to ethylene concentration of hydrogen concentration for copolymerization ] A

polymerization reaction is performed adjusting density by a mass ratio or a division ratio to ethylene concentration of alpha olefin concentration.

[0158]Adjusting a molecular weight by a mass ratio or a division ratio ( $H_c/ET_c$  or  $H_p/ET_p$ ) to ethylene concentration of hydrogen concentration supplied also in a second stage in a second stage [ hydrogen and/or if needed ] in a reaction mixture which flows in from the first step. A polymerization reaction is performed adjusting density by a mass ratio or a division ratio to ethylene concentration of alpha olefin concentration supplied in a second stage [ alpha olefin and/or if needed ] in a reaction mixture flowing in from the first step. A catalyst which flows in from the first step not only may perform a polymerization reaction succeedingly in the second step, but it may newly supply a catalyst and/or an organic metallic compound like an organoaluminium compound in a second stage.

[0159]As a ratio of the amount ingredient of polymers in a case of manufacturing by 2 step polymerization, and a low molecular weight constituent, The amount ingredients of polymers of 20 to 80 mass part and a low molecular weight constituent are [ the amount ingredient of polymers / ten to 90 mass part, and a low molecular weight constituent / the amount ingredient of polymers / 30 to 70 mass part and a low molecular weight constituent ] 70 to 30 mass parts still more preferably 80 to 20 mass part preferably 90 to 10 mass part. HLMFR of the amount ingredient of polymers -- 0.01-100g/10 minutes -- desirable -- MFR of 0.01-50g/10 minutes, and a low molecular weight constituent -- 10-1000g/-- they are 10-500g/10 minutes preferably for 10 minutes.

[0160]HLMFR of an ethylene system polymer obtained by 2 step polymerization -- 0.1-1000g/-- although it is 0.5-500g/10 minutes preferably for 10 minutes -- as the resin for blow molding products -- 1-100g/-- especially as resin for large-sized blow molding products, they are 1-15g/10 minutes for 10 minutes. density of an ethylene system polymer obtained by 2 step polymerization --  $0.900 - 0.980 \text{ g/cm}^3$ , although it is  $0.920 - 0.970 \text{ g/cm}^3$  preferably, as the resin for blow molding products --  $0.935 - 0.955 \text{ g/cm}^3$  -- especially as resin for large-sized blow molding products, it is  $0.940 - 0.950 \text{ g/cm}^3$ . As for an obtained ethylene system polymer, kneading is preferred. Kneading is performed using an extrusion machine or a continuous system kneading machine of a monopodium or two axes.

[0161]

[Example]Although an example and a comparative example are given to below and this invention is explained to it still in detail, this invention is not limited to these examples. The measuring method used in the example and the comparative example is as follows.

[0162]Hydrogen in the liquid phase, and a fixed quantity of ethylene concentration : a) According to JIS K 2301 (1992 editions), the hydrogen concentration and ethylene concentration in the liquid phase in the case of the liquid phase polymerizing method, The hydrogen concentration and ethylene concentration in the polymerization temperature of each example and comparative example conditions, hydrogen content

pressure, and an ethylene partial pressure were beforehand analyzed and quantified by gas chromatography in the state where a catalyst is not introduced. Under [ a fixed quantity / it makes a little solutions in autoclave or a reactor extract and evaporate and / in the analysis condition of 10 pages of said JIS, Table 2, and column combination B / that / of a thermal conductivity detector / concentration / hydrogen concentration and / ethylene / using Shimadzu gas chromatograph GC-14A ].

[0163]b) Polymer pretreatment for physical-properties measurement : using Oriental Energy Machine Factory plastograph (lab PURASUTO mill ME25; roller geometry R608 type), Ciba-Geigy IRUGA NOx B225 was added 0.2% as an additive agent, and it kneaded for 7 minutes at 190 \*\* under a nitrogen atmosphere.

c) Melt flow rate (HLMFR) : according to Table 1 of JIS K-7210 (1996 editions), and the conditions 7, the measured value in the temperature of 190 \*\* and the load 211N was shown as HLMFR.

d) Density : it measured according to JIS K-7112 (1996 editions).

[0164]e) Molecular weight distribution (Mw/Mn) : the gel penetration chromatograph (GPC) was performed on condition of the following about the generation ethylene system polymer, and a number average molecular weight (Mn) and average molecular weight (Mw) were calculated.

[Gel penetration chromatographic measurement conditions]

Device: Use WATERS 150C model and column:Shodex-HT 806M, solvent:1,2,4-trichlorobenzene, temperature:135 \*\*, and a monodisperse polystyrene fraction, and it is universal consultation. About the molecular weight distribution (molecular weight distribution is so large that Mw/Mn is large) shown by the ratio (Mw/Mn) to Mn of Mw. "steric exclusion chromatography (high performance chromatography of polymers)" (woods Sadao work.) The data of n-alkane and judgment straight chain polyethylene of Mw/Mn<=1.2 was applied to the formula of KYORITSU SHUPPAN, the molecular weight indicated to 96 pages, and detector sensitivity, it asked for the sensitivity of the molecular weight M shown with a following formula, and the sample actual measurement was amended.

[Equation 7]Sensitivity of the molecular weight  $M = a + b/M$  (a and b are constants and are  $a = 1.032$  and  $b = 189.2$ )

[0165]f) Creep resistance : according to JIS K-6774 (1996 editions), full notch type creep-under-tensile-force measurement (short term test) was performed, and fracture time in stress  $60 \text{ kg/cm}^2$  was made into the value of creep resistance.

g) Environmental stress cracking resistance (ESCR) : F50 value by the BTL method measured according to JIS K-6760 (1996 editions) was made into the value of ESCR (hr).

[0166]the beaker of preparation 500mL of an example 1(1) solid chromium catalyst ingredient (A) -- the silica (specific surface area  $450 \text{ m}^2/\text{g}$ .) of product CARiACT P[ made by Fuji SHIRISHIA ]-6 grade Pore volume  $1.3 \text{ cm}^3/\text{g}$  and the 40-micrometer mean particle diameter of 20 g were put in, pure water 50mL was added, and it was considered as the slurry. It agitated at the room temperature for 1 hour, agitating the solution which dissolved 0.40 g of anhydrous chromium trioxide (made by Wako Pure Chem) in the pure water of 10mL. Except for water, it dried with a 110 \*\* automatic oven for 12 hours by the decantation, and excess water was evaporated. Put the obtained powder 15g into the perforated plate perforated plate and the quartz glass pipe of 3 cm of tube diameters, set to the electric furnace for cylindrical calcination, it was made to mobilize with the air

which let molecular sieves pass at the rate of flow for 1.0L/, and calcination activation was performed at 600 °C for 18 hours. The chromium catalyst of the orange which shows that the chromium atom of 6 values is contained is \*\*\*\*\*. The chromium atom holding amount was 1.01% as a result of ultimate analysis. Sorptomatic SO 1990 by a Fisons Instruments S. p. A. company is used, Under a vacuum, 200 °C, Pretreatment for 1 hour. After carrying out, with the BET adsorption method (S. J. Gregg work, Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd Edition, 42 pages, Academic Press, 1982) by nitrogen absorption specific surface area. It was 440m<sup>2</sup>/g when measured.

[0167](2) Hexane 48mL and Tosoh Akzo Tori n-butylaluminum 1.22mL (5mmol) which carried out distillation refining were put into the flask of 100mL in which the ingredient (B) and the (dialkyl aluminum functional group content alkoxide) carried out the \*\*\*\*\* nitrogen purge, and it was made to dissolve in it. Wako Pure Chem methoxy ethanol 0.39mL (5mmol) was slowly dropped at this solution. After the end of dropping, it heated, hexane was refluxed, and it was made to react for 2 hours. It used as it is after ending reaction as a hexane solution of the di-n-butyl aluminum methoxy ethoxide of 0.1 mol/L.

[0168](3) 2 g of ingredients (A) obtained above (1) were put into the flask of 100mL in which the catalyst carried out the \*\*\*\*\* nitrogen purge, and hexane 30mL which carried out distillation refining was added, and it was considered as the slurry. 3.9-ml (aluminum/Cr mole-ratio =1) addition of the solution of the ingredient (B) obtained above (2) was carried out, and it agitated at 40 °C for 1 hour. Next, 3.9-ml (aluminum/Cr mole-ratio =1) addition of the hexane solution of 0.1 mol/L of Tosoh Akzo Tori n-butylaluminum was carried out as an ingredient (C), and it agitated at 40 °C for 1 hour. The solvent was promptly removed over 30 minutes under decompression after the end of churning, and the free smooth fluid (free flowing) catalyst was acquired. Chromium of 6 values was returned and the catalyst showed green.

[0169](4) a polymerization -- 50 mg of catalysts and the isobutane 0.7L which were obtained above (3) were taught to the autoclave of 1.5L which fully carried out the nitrogen purge, and temperature up of the internal temperature was carried out to 102 °C. After carrying out 0.1MPa introduction of the hydrogen, application-of-pressure introduction of 4 g of the 1-hexenes was carried out with ethylene, and the polymerization was performed at 102 °C for 1 hour, maintaining an ethylene partial pressure so that it may be set to 1.4MPa ( $H_c/ET_c=8.4 \times 10^{-4}$ ). Subsequently, the polymerization was ended by emitting contents gas out of a system. As a result, 170 g of polyethylene was obtained. The polymerization activity per 1g of catalysts and per polymerization time hour was 3400 g/g-hr. The measurement result of physical properties (HLMFR, density, a molecular weight ( $M_n$ ,  $M_w$ ), molecular weight distribution ( $M_w/M_n$ ), creep resistance (fracture time), ESCR) is shown in Table 1.

[0170]Hexane 48mL and Tosoh Akzo Tori n-butylaluminum 1.22mL (5mmol) which carried out distillation refining were put into the flask of 100mL in which Example 2 (1) ingredient (B) and the (dialkyl aluminum functional group content alkoxide) carried out the \*\*\*\*\* nitrogen purge, and it was made to dissolve in it. Wako Pure Chem tetrahydrofurfuryl alcohol 0.48mL (5mmol) was slowly dropped at this solution. After the end of dropping, it heated, hexane was refluxed, and it was made to react for 2 hours. It used as it is after ending reaction as a hexane solution of the di-n-butyl aluminum 2-tetrahydrofuranyl methoxide of 0.1 mol / L.

[0171](2) Instead of preparation of a catalyst, and polymerization di-n-butyl aluminum

methoxy ethoxide, A catalyst is prepared like Example 1 (3) except [ all ] having carried out 3.9-ml (aluminum/Cr mole-ratio =1) addition of the hexane solution of 0.1 mol / L of the di-n-butyl aluminum 2-tetrahydrofuranyl methoxide compounded above (1) as an ingredient (B), It polymerized like Example 1 (4). As a result, 155 g of polyethylene was obtained. The polymerization activity per 1g of catalysts and per polymerization time hour was 3100 g/g-hr. A physical-properties measurement result is shown in Table 1.

[0172]Example 3 (1) ingredient (B) (composition of a dialkyl aluminum functional group content alkoxide) Hexane 48mL and Tosoh Akzo Tori n-butylaluminum 1.22mL (5mmol) which carried out distillation refining were put into the flask of 100mL which carried out the nitrogen purge beforehand, and it was made to dissolve in it. Wako Pure Chem dimethylamino ethanol 0.50mL (5mmol) was slowly dropped at this solution. After the end of dropping, it heated, hexane was refluxed, and it was made to react for 2 hours. It used as it is after ending reaction as a hexane solution of the di-n-butyl aluminum dimethylamino ethoxide of 0.1 mol/L.

[0173](2) Instead of preparation of a catalyst, and polymerization di-n-butyl aluminum methoxy ethoxide, Except [ all ] having carried out 3.9-ml (aluminum/Cr mole-ratio =1) addition of the hexane solution of 0.1 mol/L of the di-n-butyl aluminum dimethylamino ethoxide compounded above (1) as an ingredient (B), the catalyst was prepared like Example 1 (3) and it polymerized like Example 1 (4). As a result, 160 g of polyethylene was obtained. The polymerization activity per 1g of catalysts and per polymerization time hour was 3200 g/g-hr. A physical-properties measurement result is shown in Table 1.

[0174]Hexane 48mL and Tosoh Akzo Tori n-butylaluminum 1.22mL (5mmol) which carried out distillation refining were put into the flask of 100mL in which Example 4 (1) ingredient (B) carried out the \*\*\*\*\* nitrogen purge, and it was made to dissolve in it. Tokyo Chemicals 1-(2-hydroxyethyl) pyrrolidine 0.59mL (5mmol) was slowly dropped at this solution. After the end of dropping, it heated, hexane was refluxed, and it was made to react for 2 hours. It used as it is after ending reaction as a hexane solution of the di-n-butyl aluminum 1-pyrrolidine ethoxide of 0.1 mol / L.

[0175](2) Instead of preparation of a catalyst, and polymerization di-n-butyl aluminum methoxy ethoxide, Except [ all ] having carried out 3.9-ml (aluminum/Cr mole-ratio =1) addition of the hexane solution of 0.1 mol/L of the di-n-butyl aluminum 1-pyrrolidine ethoxide compounded above (1) as an ingredient (B), the catalyst was prepared like Example 1 (3) and it polymerized like Example 1 (4). As a result, 165 g of polyethylene was obtained. The polymerization activity per 1g of catalysts and per polymerization time hour was 3300 g/g-hr. A physical-properties measurement result is shown in Table 1.

[0176]Instead of example 5 Tori n-butylaluminum, Except [ all ] having carried out 3.9-ml (aluminum/Cr mole-ratio =1) addition of the hexane solution of 0.1 mol/L of the Tosoh Akzo triethylaluminum as an ingredient (C) and (trialkylaluminium), the catalyst was prepared like Example 1 (3) and it polymerized like Example 1 (4). As a result, 165 g of polyethylene was obtained. The polymerization activity per 1g of catalysts and per polymerization time hour was 3300 g/g-hr. A physical-properties measurement result is shown in Table 1.

[0177]Instead of example 6 Tori n-butylaluminum, it is an ingredient (C) (a catalyst like Example 1 (3) except [ all ] having carried out and having carried out 3.9-ml (aluminum/Cr mole-ratio =1) addition of the hexane solution of 0.1 mol / L of Tosoh Akzo triisobutylaluminum). [ prepare and ] It polymerized like Example 1 (4). As a result,

170 g of polyethylene was obtained. The polymerization activity per 1g of catalysts and per polymerization time hour was 3400 g/g-hr. A physical-properties measurement result is shown in Table 1.

[0178]Instead of example 7 Tori n-butylaluminum, Except [ all ] having carried out 3.9-ml (aluminum/Cr mole-ratio =1) addition of the hexane solution of 0.1 mol / L of Tosoh Akzo trihexyl aluminium as an ingredient (C) and (trialkylaluminium), the catalyst was prepared like Example 1 (3) and it polymerized like Example 1 (4). As a result, 160 g of polyethylene was obtained. The polymerization activity per 1g of catalysts and per polymerization time hour was 3200 g/g-hr. A physical-properties measurement result is shown in Table 1.

[0179]The temperature of calcination activation of an ingredient (A) is changed into 500 \*\* in example 8 Example 1 (1) (it was 450m<sup>2</sup>/g when specific surface area was measured with the BET adsorption method by nitrogen absorption like Example 1 (1).), It polymerized like Example 1 (4) except [ all ] having prepared the catalyst like Example 1 (3) except [ all ] having used this ingredient (A), having changed 0.3MPa and 1-hexene introduction amount into 2.5 g, and having changed polymerization temperature into 105 \*\* for the hydrogen introduction amount, respectively (Hc/ETc=2.7x10<sup>-3</sup>). As a result, 140 g of polyethylene was obtained. The polymerization activity per 1g of catalysts and per polymerization time hour was 2800 g/g-hr. A physical-properties measurement result is shown in Table 1.

[0180]The temperature of calcination activation of an ingredient (A) is changed into 700 \*\* in example 9 Example 1 (1) (it was 440m<sup>2</sup>/g when specific surface area was measured with the BET adsorption method by nitrogen absorption like Example 1 (1).), Except [ all ] having used this ingredient (A), the catalyst was prepared like Example 1 (3) and it polymerized like Example 1 (4) except [ all ] having changed polymerization temperature into 95 \*\* (Hc/ETc=7.6x10<sup>-4</sup>). As a result, 150 g of polyethylene was obtained. The polymerization activity per 1g of catalysts and per polymerization time hour was 3000 g/g-hr. A physical-properties measurement result is shown in Table 1.

[0181]A catalyst is prepared like Example 1 (3) except [ all ] having changed the addition of the hexane solution of 0.1 mol/L of di-n-butyl aluminum methoxy ethoxide into 7.8 ml (aluminum/Cr mole-ratio =2) as ten ingredients of examples (B), Polymerization temperature was polymerized like Example 1 (4) except [ all ] having changed the introduction amount of 100 \*\* and 1-hexene into 6 g, respectively (Hc/ETc=8.1x10<sup>-4</sup>). As a result, 140 g of polyethylene was obtained. The polymerization activity per 1g of catalysts and per polymerization time hour was 2800 g/g-hr. A physical-properties measurement result is shown in Table 1.

[0182]A catalyst is prepared like Example 1 (3) except [ all ] having changed the addition of the hexane solution of 0.1 mol/L of Tori n-butylaluminum into 7.8 ml (aluminum/Cr mole-ratio =2) as 11 ingredients of examples (C), It polymerized like Example 1 (4) except [ all ] having changed the introduction amount of 1-hexene into 0.2 g, and having changed polymerization temperature into 105 \*\* (Hc/ETc=8.9x10<sup>-4</sup>). As a result, 190 g of polyethylene was obtained. The polymerization activity per 1g of catalysts and per polymerization time hour was 3800 g/g-hr. A physical-properties measurement result is shown in Table 1.

[0183]The addition of the hexane solution of 0.1 mol/L of di-n-butyl aluminum methoxy ethoxide is changed into 7.8 ml (aluminum/Cr mole-ratio =2) as 12 ingredients of

examples (B), A catalyst is prepared like Example 1 (3) except [ all ] furthermore having changed the addition of the hexane solution of 0.1 mol/L of Tri n-butylaluminum into 7.8 ml (aluminum/Cr mole-ratio =2) as an ingredient (C), Polymerization temperature was polymerized like Example 1 (4) except [ all ] having changed the introduction amount of 105 °C and 1-hexene into 1 g, respectively ( $H_c/E_{Tc}=8.9 \times 10^{-4}$ ). As a result, 135 g of polyethylene was obtained. The polymerization activity per 1g of catalysts and per polymerization time hour was 2700 g/g-hr. A physical-properties measurement result is shown in Table 1.

[0184]The hydrogen introduction amount was polymerized like Example 1 (4) using the catalyst of example 13 Example 1 (3) except [ all ] having changed 0.3MPa and 1-hexene introduction amount into 6 g, and having changed polymerization temperature into 98 °C, respectively ( $H_c/E_{Tc}=7.9 \times 10^{-4}$ ). As a result, 150 g of polyethylene was obtained. The polymerization activity per 1g of catalysts and per polymerization time hour was 3000 g/g-hr. A physical-properties measurement result is shown in Table 1.

[0185]HA30W catalyst purchased from preparation W. R. Grace of Example 14 (1) ingredient (A) (chromium holding amount = 1.0%) Calcination activation was performed for specific surface area 500m<sup>2</sup>/g, pore volume 1.5cm<sup>3</sup>/g, and the mean particle diameter of 70 micrometers at 600 °C like Example 1 (1) for 18 hours. When ultimate analysis was conducted, the chromium atom holding amount was 0.99%. It was 420m<sup>2</sup>/g when specific surface area was measured with the BET adsorption method by nitrogen absorption like Example 1 (1).

[0186](2) In the preparation examples 1 of a catalyst (3), the catalyst acquired above (1) is used as an ingredient (A), The hexane solution of 0.1 mol / L of di-n-butyl aluminum methoxy ethoxide as an ingredient (B) 3.8 ml (aluminum/Cr mole-ratio =1), The catalyst was completely prepared in a similar manner except having added 3.8 ml (aluminum/Cr mole-ratio =1) of hexane solutions of 0.1 mol/L of Tri n-butylaluminum as an ingredient (C), respectively. Chromium of 6 values was returned and the catalyst showed green.

[0187](3) It polymerized like Example 1 (4) except [ all ] having used the catalyst acquired by the polymerization above (2). As a result, 165 g of polyethylene was obtained. The polymerization activity per 1g of catalysts and per polymerization time hour was 3300 g/g-hr. A physical-properties measurement result is shown in Table 1.

[0188]Example 15: Vapor-phase-polymerization G. Mabilon work, Eur. Polym. J., Volume 21, 245 pages, and the fluid bed reactor indicated in 1985 and the same perpendicular-vibration type reactor (capacity<sup>3</sup> of 150 cm, and 50 mm in diameter.) By 420 velocity-of-vibration/(7 Hz), the oscillating distance of 6 cm was created and the vapor phase polymerization was performed. What enclosed with the ampul 20 mg of catalysts acquired in Example 1 (3) under a nitrogen atmosphere is put into the reactor which carried out the nitrogen purge beforehand, After heating to 104 °C and introducing hydrogen of 0.017MPa, application-of-pressure introduction of 3 g of the 1-hexenes was carried out with the ethylene of 1.4MPa, and the polymerization was started by starting vibration and breaking an ampul. Ethylene was fed if needed via the flexible splice so that the ethylene partial pressure in a reactor might be maintained to 1.4MPa ( $H_p/E_{Tp}=1.2 \times 10^{-2}$ ). After performing a polymerization for 15 minutes at 105 °C, ethylene feeding was stopped, the reactor was cooled and vented to the room temperature, and contents were taken out. As a result, 16 g of polyethylene was obtained. The polymerization activity per 1g of catalysts and per polymerization time hour was 3200

g/g-hr. A physical-properties measurement result is shown in Table 1.

[0189]Example 16 : supplying continuously the catalyst acquired by the first step reactor of the 2 step-polymerization content volume 200L in 120 L/hr and Example 1 (3) in isobutane at the rate of 5 g/hr, and discharging reactor contents at desired speed. In 101 \*\*, the mass ratio (Hc/ETc) to the ethylene concentration of the hydrogen concentration in the liquid phase  $8.3 \times 10^{-4}$ , Ethylene, hydrogen, and 1-hexene were supplied so that the mass ratio to the ethylene concentration of 1-hexene concentration in the liquid phase might be kept at 0.13, and the first step polymerization was continuously performed in the state of liquid fullness on the conditions of total pressure 4.1MPa and mean-residence-time 0.9hr. The slurry of the isobutane containing the generated copolymer to the second stage reactor of the content volume 400L as it is The whole quantity, In 103 \*\*, without introducing through an interconnecting tube 50 mm in inside diameter, and adding a catalyst Isobutane (55 L/hr), Ethylene and hydrogen (Hc/ETc= $8.5 \times 10^{-4}$ ) were supplied, the second stage polymerization was performed on condition of total pressure 4.1MPa and mean-residence-time 1.1hr, and polyethylene was obtained. The ratios of the low molecular weight constituent of 48 mass parts and a second stage of the ratio of the amount ingredient of polymers of the first step were 52 mass parts. The polymerization activity per 1g of catalysts of 3600 g/g-hr and a second stage eye and per polymerization time hour of the polymerization activity per 1g of catalysts of the first step and per polymerization time hour was 3300 g/g-hr. A physical-properties measurement result is shown in Table 1.

[0190]Example 17 -- 50 mg of ingredients (A) and the isobutane 0.7L which were obtained in Example 1 (1) were taught to the autoclave of 1.5L which fully carried out the nitrogen purge, and temperature up of the internal temperature was carried out to 105 \*\*. After carrying out 0.1MPa introduction of the hydrogen, as an ingredient (B) Hexane solution 0.19mL of 0.1 mol/L of di-n-butyl aluminum methoxy ethoxide (aluminum/Cr mole-ratio =2), Next, application-of-pressure introduction of the hexane solution 0.19mL (aluminum/Cr mole-ratio =2) of 0.1 mol/L of Tori n-butylaluminum is carried out with ethylene as an ingredient (C), It polymerized like Example 1 (4) at 105 \*\*, maintaining an ethylene partial pressure so that it may be set to 1.4MPa (Hc/ETc= $8.9 \times 10^{-4}$ ). As a result, 70 g of polyethylene was obtained. The polymerization activity per 1g of catalysts and per polymerization time hour was 1400 g/g-hr. A physical-properties measurement result is shown in Table 1.

[0191]In example 18 Example 1 (3), addition of the ingredient (B) and the ingredient (C) was ended, after 40 \*\* and 2-hour churning, after allowing to stand at the room temperature for 96 hours with the slurry regime, the solvent was removed under decompression, and the free smooth fluid (free flowing) catalyst was acquired. It polymerized like Example 1 (4) except having used this catalyst. As a result, 60 g of polyethylene was obtained. The polymerization activity per 1g of catalysts and per polymerization time hour was 1200 g/g-hr. A physical-properties measurement result is shown in Table 1.

[0192]It polymerized like Example 1 (4) except [ all ] having changed the introduction amount of 1-hexene into 5 g, using the ingredient (A) of Example 1 (1) 50 mg, without performing processing by one ingredient of comparative examples (B), and an ingredient (C) at all. As a result, 130 g of polyethylene was obtained. The polymerization activity per 1g of catalysts and per polymerization time hour was 2600 g/g-hr. A physical-

properties measurement result is shown in Table 1. Activity fell compared with Example 1 and creep resistance and ESCR were inferior.

[0193]Except not performing processing by two ingredients of comparative examples (C) at all, the catalyst was prepared like Example 1 (3) and it polymerized like Example 1 (4) except [ all ] having used 50 mg of this catalyst. As a result, 85 g of polyethylene was obtained. The polymerization activity per 1g of catalysts and per polymerization time hour was 1700 g/g-hr. A physical-properties measurement result is shown in Table 1. Compared with Example 1, activity fell substantially, and creep resistance and ESCR were inferior.

[0194]Except not performing processing by three ingredients of comparative examples (B) at all, the catalyst was prepared like Example 1 (3) and it polymerized like Example 1 (4) except [ all ] having used 50 mg of this catalyst. As a result, 240 g of polyethylene was obtained. The polymerization activity per 1g of catalysts and per polymerization time hour was 4800 g/g-hr. A physical-properties measurement result is shown in Table 1. Although activity improved compared with Example 1 and ESCR improved compared with the comparative examples 1 and 2, compared with Example 1, creep resistance and ESCR were inferior.

[0195]In comparative example 4 Example 1 (4), hydrogen was not introduced at all ( $H_c/ET_c=0$ ) but it polymerized like Example 1 (4) except [ all ] having changed polymerization temperature into 103 \*\*. As a result, 175 g of polyethylene was obtained. The polymerization activity per 1g of catalysts and per polymerization time hour was 3500 g/g-hr. A physical-properties measurement result is shown in Table 1. Compared with Example 1, creep resistance and ESCR were inferior.

[0196]Instead of the silica of P-6 grade of the preparation examples 1 (1) of the comparative example 5 (1) ingredient (A), Except [ all ] having used the silica (specific surface area  $300\text{m}^2/\text{g}$ , pore volume  $1.5\text{cm}^3/\text{g}$ , mean particle diameter of 40 micrometers) of P-product made by Fuji SHIRISHIA 10 grade, the ingredient (A) was prepared like Example 1 (1), and calcination activation was performed. When ultimate analysis was conducted, the chromium atom holding amount was 0.98%. It was  $290\text{m}^2/\text{g}$  when specific surface area was measured with the BET adsorption method by nitrogen absorption like Example 1 (1).

[0197](2) In the preparation examples 1 of a catalyst (3), the catalyst acquired above (1) is used as an ingredient (A), The hexane solution of 0.1 mol / L of di-n-butyl aminium methoxy ethoxide as an ingredient (B) 7.5mL (aluminum/Cr mole-ratio =2), The catalyst was similarly prepared except having added the hexane solution of 0.1 mol/L of Tori n-butylaluminum 7.5 mL (aluminum/Cr mole-ratio =2) as an ingredient (C), respectively. Chromium of 6 values was returned and the catalyst showed green.

[0198](3) It polymerized like Example 1 (4) using 50 mg of catalysts acquired by the polymerization above (2) except [ all ] having changed the introduction amount of 1-hexene into 0.2 g, and having changed polymerization temperature into 96 \*\* ( $H_c/ET_c=8.1 \times 10^{-4}$ ). As a result, 40 g of polyethylene was obtained. The polymerization activity per 1g of catalysts and per polymerization time hour was 800 g/g-hr. A physical-properties measurement result is shown in Table 1. Although creep resistance and ESCR seldom changed compared with Example 1, activity decreased sharply.

[0199]The addition of the hexane solution of 0.1 mol / L of di-n-butyl aluminum methoxy ethoxide as six ingredients of comparative examples (B) 0.19mL (aluminum/Cr



mole-ratio =0.05), A catalyst is prepared like Example 1 (3) except [ all ] having changed the addition of the hexane solution of 0.1 mol / L of Tori n-butylaluminum into 0.19mL (aluminum/Cr mole-ratio =0.05) as an ingredient (C), respectively, It polymerized like Example 1 (4) except [ all ] having changed polymerization temperature into 103 \*\* ( $H_c/ET_c=8.5 \times 10^{-4}$ ). As a result, 135 g of polyethylene was obtained. The polymerization activity per 1g of catalysts and per polymerization time hour was 2700 g/g-hr. A physical-properties measurement result is shown in Table 1. Compared with Example 1, creep resistance and ESCR were inferior.

[0200]The addition of the hexane solution of 0.1 mol / L of di-n-butyl aluminum methoxy ethoxide as seven ingredients of comparative examples (B) 19.4mL (aluminum/Cr mole-ratio =5), A catalyst is prepared like Example 1 (3) except [ all ] having changed the addition of the hexane solution of 0.1 mol / L of Tori n-butylaluminum into 19.4mL (aluminum/Cr mole-ratio =5) as an ingredient (C), respectively, It polymerized like Example 1 (4) except [ all ] having changed the introduction amount of 1-hexene into 0.2 g, and having changed polymerization temperature into 90 \*\* ( $H_c/ET_c=7.0 \times 10^{-4}$ ). As a result, 30 g of polyethylene was obtained. The polymerization activity per 1g of catalysts and per polymerization time hour was 600 g/g-hr. A physical-properties measurement result is shown in Table 1. Although creep resistance and ESCR seldom changed compared with Example 1, activity decreased sharply.

[0201]It polymerized like Example 1 (4) except [ all ] having introduced a small amount of hydrogen using 50 mg of catalysts of comparative example 8 Example 1 (3), so that it might become  $H_c/ET_c=8.1 \times 10^{-7}$  with a minute amount hydrogen cylinder at the time of ethylene partial pressure 1.4MPa. As a result, 175 g of polyethylene was obtained. The polymerization activity per 1g of catalysts and per polymerization time hour was 3500 g/g-hr. A physical-properties measurement result is shown in Table 1. Compared with Example 1, ESCR and shock resistance were inferior.

[0202]It polymerized like Example 1 (4) using 50 mg of catalysts of comparative example 9 Example 1 (3) except [ all ] having changed the hydrogen introduction amount into 1.5MPa ( $H_c/ET_c=1.3 \times 10^{-2}$ ), and having changed 95 \*\* and 1-hexene addition into 6 g for polymerization temperature, respectively. As a result, 45 g of polyethylene was obtained. The polymerization activity per 1g of catalysts and per polymerization time hour was 900 g/g-hr. A physical-properties measurement result is shown in Table 1. Although creep resistance and ESCR seldom changed compared with Example 1, activity decreased sharply.

[0203]It polymerized like Example 1 (4) except [ all ] having changed 1-hexene addition into 5 g using 50 mg of HA30W catalysts which carried out calcination activation in comparative example 10 Example 14 (1). As a result, 125 g of polyethylene was obtained. The polymerization activity per 1g of catalysts and per polymerization time hour was 2500 g/g-hr. A physical-properties measurement result is shown in Table 1. Activity fell compared with Example 14 and creep resistance and ESCR were inferior.

[0204]Using 50 mg of HA30W catalysts processed of the ingredient (A) and ingredient (B) which were obtained in comparative example 11 Example 14 (3), hydrogen was not introduced at all ( $H_c/ET_c=0$ ) but it polymerized like Example 1 (4) except [ all ] having changed polymerization temperature into 103 \*\*. As a result, 170 g of polyethylene was obtained. The polymerization activity per 1g of catalysts and per polymerization time

hour was 3400 g/g-hr. A physical-properties measurement result is shown in Table 1. Compared with Example 14, ESCR and shock resistance were inferior.

[0205]It is a 969ID catalyst (chromium holding amount = 1.0%) as a Phillips catalyst purchased from preparation W. R. Grace of the comparative example 12 (1) ingredient (A). Calcination activation was performed for specific surface area  $310\text{m}^2/\text{g}$ , pore volume  $1.2\text{cm}^3/\text{g}$ , and the mean particle diameter of 80 micrometers at 600 °C like Example 1 (1) for 18 hours. When ultimate analysis was conducted, the chromium atom holding amount was 1.02%. It was  $280\text{m}^2/\text{g}$  when specific surface area was measured with the BET adsorption method by nitrogen absorption like Example 1 (1).

[0206](2) In the preparation examples 1 of a catalyst (3), the catalyst acquired above (1) is used as an ingredient (A), The hexane solution of 0.1 mol / L of di-n-butyl aluminum methoxy ethoxide as an ingredient (B) 3.9mL (aluminum/Cr mole-ratio =1), The catalyst was prepared like Example 1 (3) except having added the hexane solution of 0.1 mol/L of Tori n-butylaluminum 3.9 mL (aluminum/Cr mole-ratio =1) as an ingredient (C), respectively. Chromium of 6 values was returned and the catalyst showed green.

[0207](3) It polymerized like Example 1 (4) using 50 mg of catalysts acquired by the polymerization above (2) except [ all ] having changed polymerization temperature into 100 °C ( $H_c/ET_c=8.1 \times 10^{-4}$ ). As a result, 35 g of polyethylene was obtained. The polymerization activity per 1g of catalysts and per polymerization time hour was 700 g/g-hr. A physical-properties measurement result is shown in Table 1. Although creep resistance and ESCR seldom changed compared with Example 1, activity decreased sharply.

[0208]Hexane 48mL and Tosoh Akzo Tori n-butylaluminum 1.22mL (5mmol) which carried out distillation refining were put into the flask of 100mL in which the comparative example 13 (1) ingredient (B) carried out the \*\*\*\*\* nitrogen purge, and it was made to dissolve in it. It dried in this solution enough by molecular sieves, and Wako Pure Chem drying ethanol 0.29mL (5mmol) which carried out distillation refining was slowly dropped at it. After the end of dropping, it heated, hexane was refluxed, and it was made to react for 2 hours. It used as it is as a hexane solution of the di-n-butyl aluminum ethoxide of 0.1 mol/L after ending reaction.

[0209](2) Instead of preparation of a catalyst, and polymerization di-n-butyl aluminum methoxy ethoxide, A catalyst is prepared like Example 1 (3) except [ all ] having carried out 3.9-ml (aluminum/Cr mole-ratio =1) addition of the hexane solution of 0.1 mol/L of the di-n-butyl aluminum ethoxide compounded above (1) as an ingredient (B), It polymerized like Example 1 (4) except [ all ] having changed polymerization temperature into 100 °C ( $H_c/ET_c=8.1 \times 10^{-4}$ ). As a result, 165 g of polyethylene was obtained. The polymerization activity per 1g of catalysts and per polymerization time hour was 3300 g/g-hr. A physical-properties measurement result is shown in Table 1. Although ESCR improved compared with the comparative examples 1 and 2, compared with Example 1, creep resistance and ESCR were inferior.

[0210]The hexane solution of 0.1 mol/L of Tosoh Akzo butyl-ized methylalumoxane (trade name MMAO) as a denaturation organoaluminium compound instead of di-n-butyl aluminum methoxy ethoxide as 14 ingredients of comparative examples (B) 3.9 ml (aluminum/Cr mole-ratio =1), As an ingredient (C), instead of Tori n-butylaluminum as hydrocarbyl aluminum hydrocarbyl oxide. A catalyst is prepared like Example 1 (3) except [ all ] having added 3.9 ml (aluminum/Cr mole-ratio =1) for the hexane solution of

0.1 mol/L of Tosoh Akzo diethylaluminum ethoxide, respectively, It polymerized like Example 1 (4) except [ all ] having changed the introduction amount of 1-hexene into 6 g, and having changed polymerization temperature into 105 °C (Hc/ETc=8.9x10<sup>-4</sup>). As a result, 50 g of polyethylene was obtained. The polymerization activity per 1g of catalysts and per polymerization time hour was 1000 g/g-hr. A physical-properties measurement result is shown in Table 1. Although activity fell substantially compared with Example 1 and ESCR seldom changed, compared with Example 1, creep resistance was inferior.

[0211]

[Table 1]

表 1

実施例 番号	成分(A)			成分(B)		成分(C)	
	構成	焼成活性 化温(°C)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	種類	Al/Cr モル比	種類	Al/Cr モル比
1	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	440	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	1	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
2	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	440	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CHOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )	1	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
3	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	440	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> )	1	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
4	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	440	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )	1	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
5	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	440	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	1	Et <sub>3</sub> Al	1
6	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	440	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	1	i-Bu <sub>3</sub> Al	1
7	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	440	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	1	n-Hx <sub>3</sub> Al	1
8	P-6/CrO <sub>3</sub>	500	450	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	1	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
9	P-6/CrO <sub>3</sub>	700	440	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	1	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
10	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	440	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	2	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
11	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	440	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	1	n-Bu <sub>3</sub> Al	2
12	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	440	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	2	n-Bu <sub>3</sub> Al	2
13	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	440	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	1	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
14	HA30W	600	420	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	1	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
15	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	440	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	1	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
16	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	440	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	1	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
17	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	440	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	2	n-Bu <sub>3</sub> Al	2
18	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	440	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	1	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
比較例 1	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	440	—	0	—	0
比較例 2	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	440	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	1	—	0
比較例 3	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	440	—	0	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
比較例 4	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	440	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	1	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
比較例 5	P-10/CrO <sub>3</sub>	600	290	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	2	n-Bu <sub>3</sub> Al	2
比較例 6	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	440	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	0.05	n-Bu <sub>3</sub> Al	0.05
比較例 7	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	440	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	5	n-Bu <sub>3</sub> Al	5
比較例 8	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	440	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	1	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
比較例 9	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	440	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	1	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
比較例 10	HA30W	600	420	—	0	—	0
比較例 11	HA30W	600	420	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	1	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
比較例 12	969ID	600	280	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	1	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
比較例 13	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	440	Et <sub>2</sub> Al(OEt)	1	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
比較例 14	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	440	MMAO	1	Et <sub>2</sub> Al(OEt)	1

P-6 : シカ(比表面積 450m<sup>2</sup>/g、細孔体積 1.3cm<sup>3</sup>/g、平均粒径 40 μm)

HA30W : コバルト触媒(コバルト担持量=1.0%、比表面積 500m<sup>2</sup>/g、細孔体積 1.5cm<sup>3</sup>/g、平均粒径 70 μm)

P-10 : シカ(比表面積 300m<sup>2</sup>/g、細孔体積 1.5cm<sup>3</sup>/g、平均粒径 40 μm)

969ID : フリルップス触媒(コバルト担持量=1.0%、比表面積 310m<sup>2</sup>/g、細孔体積 1.2cm<sup>3</sup>/g、平均粒径 80 μm)

[0212]

[Table 2]

表 1 (続き)

実施例 番号	水素分圧 (MPa)	Hc/ETc (又は Hp/ETp)	重合温度 (℃)	1-ヘキセン 添加量 (g)	その他条件
1	0.1	$8.4 \times 10^{-4}$	102	4	
2	0.1	$8.4 \times 10^{-4}$	102	4	
3	0.1	$8.4 \times 10^{-4}$	102	4	
4	0.1	$8.4 \times 10^{-4}$	102	4	
5	0.1	$8.4 \times 10^{-4}$	102	4	
6	0.1	$8.4 \times 10^{-4}$	102	4	
7	0.1	$8.4 \times 10^{-4}$	102	4	
8	0.3	$2.7 \times 10^{-3}$	105	2.5	
9	0.1	$7.6 \times 10^{-4}$	95	4	
10	0.1	$8.1 \times 10^{-4}$	100	6	
11	0.1	$8.9 \times 10^{-4}$	105	0.2	
12	0.1	$8.9 \times 10^{-4}$	105	1	
13	0.3	$7.9 \times 10^{-4}$	98	6	
14	0.1	$8.4 \times 10^{-4}$	102	4	
15	0.017	$1.2 \times 10^{-2}$ *	105	3	気相重合
16		1 段目 $8.3 \times 10^{-4}$ 2 段目 $8.5 \times 10^{-4}$	1 段目 101 2 段目 103	1-ヘキセン/エチレン 重量比=0.13	二段重合
17	0.1	$8.9 \times 10^{-4}$	105	1	有機アルミニウムを 重合時添加
18	0.1	$8.4 \times 10^{-4}$	102	4	触媒をすぐに乾燥 せず 96hr 放置
比較例 1	0.1	$8.4 \times 10^{-4}$	102	5	
比較例 2	0.1	$8.4 \times 10^{-4}$	102	4	
比較例 3	0.1	$8.4 \times 10^{-4}$	102	4	
比較例 4	0	0	103	4	
比較例 5	0.1	$8.1 \times 10^{-4}$	96	0.2	
比較例 6	0.1	$8.5 \times 10^{-4}$	103	4	
比較例 7	0.1	$7.0 \times 10^{-4}$	90	0.2	
比較例 8		$8.1 \times 10^{-7}$	102	4	
比較例 9	1.5	$1.3 \times 10^{-2}$	95	6	
比較例 10	0.1	$8.4 \times 10^{-4}$	102	5	
比較例 11	0	0	103	4	
比較例 12	0.1	$8.1 \times 10^{-4}$	100	4	
比較例 13	0.1	$8.1 \times 10^{-4}$	100	4	
比較例 14	0.1	$8.9 \times 10^{-4}$	105	6	

\*印は Hp/ETp、他は Hc/ETc の値を示す。

[0213]

[Table 3]

表 1 (続き)

実施例 番号	活性 (g/g·hr)	HLMFR (g/10min)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	Mn (×10 <sup>4</sup> )	Mw (×10 <sup>4</sup> )	Mw/Mn	破断時間 (hr)	ESCR (hr)
1	3400	6.1	0.944	2.1	35.2	16.8	74	420
2	3100	6.3	0.944	2.0	34.9	17.5	75	420
3	3200	5.9	0.943	2.2	37.8	17.2	76	410
4	3300	6.2	0.942	2.1	35.3	16.8	74	430
5	3300	6.2	0.944	2.1	37.8	18.0	72	440
6	3400	6.0	0.944	2.2	38.7	17.6	73	430
7	3200	6.1	0.943	2.0	34.0	17.0	74	410
8	2800	5.8	0.942	1.8	35.6	19.8	78	440
9	3000	6.3	0.942	2.8	35.4	12.6	66	400
10	2800	6.3	0.944	2.3	40.9	17.8	74	420
11	3800	5.9	0.944	2.2	39.6	18.0	72	420
12	2700	5.8	0.944	1.8	36.0	20.0	76	440
13	3000	6.1	0.943	2.0	34.6	17.3	74	420
14	3300	6.3	0.944	2.1	35.6	17.0	75	410
15	3200	6.1	0.943	2.4	35.4	14.8	72	400
16	1 段目 3600 2 段目 3300	6.0	0.943	1.8	36.8	20.4	80	460
17	1400	5.8	0.943	1.6	35.2	22.0	72	410
18	1200	5.9	0.944	1.9	35.4	18.6	70	400
比較例 1	2600	5.9	0.944	2.2	35.8	16.3	25	140
比較例 2	1700	6.1	0.943	2.1	35.6	17.0	24	140
比較例 3	4800	6.0	0.944	2.0	34.8	17.4	26	240
比較例 4	3500	6.3	0.944	2.3	36.7	16.0	24	160
比較例 5	800	6.2	0.943	1.5	35.0	23.3	70	390
比較例 6	2700	6.0	0.942	2.3	36.0	15.7	30	170
比較例 7	600	5.8	0.942	1.2	34.9	29.1	72	400
比較例 8	3500	6.1	0.943	2.4	36.6	15.3	32	160
比較例 9	900	5.7	0.943	2.5	36.4	14.6	72	410
比較例 10	2500	5.7	0.944	2.2	36.3	16.5	30	140
比較例 11	3400	6.0	0.942	2.0	35.5	17.8	25	160
比較例 12	700	5.9	0.943	2.1	34.8	16.6	65	380
比較例 13	3300	6.2	0.944	2.1	35.8	17.0	26	240
比較例 14	1000	6.1	0.943	1.2	35.2	29.3	22	400

[0214]

[Effect of the Invention] In accordance with the method of this invention, the catalyst which consists of a solid chromium catalyst ingredient (Phillips catalyst), a dialkyl aluminum functional group content alkoxide, and trialkylaluminum is used, By polymerizing by making hydrogen coexist with ethylene, the ethylene system polymer which was excellent in creep resistance and ESCR, fitted especially blow molding products, and fitted large-sized blow molding products above all can be manufactured

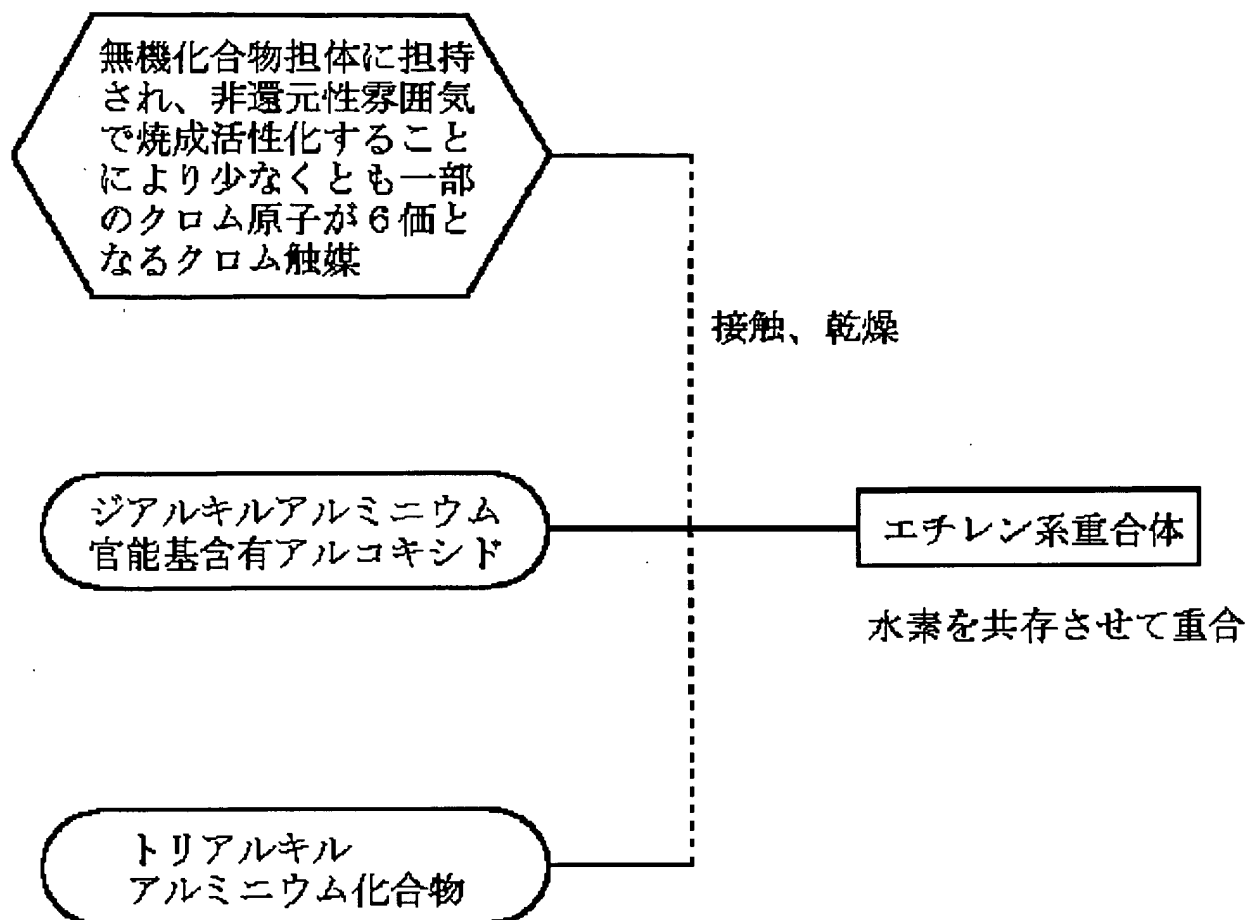
efficiently.  
[0215]

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a flow chart figure of catalyst preparation for ethylene system polymer manufacture of this invention.





(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-20412  
(P2002-20412A)

(43) 公開日 平成14年1月23日 (2002.1.23)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	データベース* (参考)
C 0 8 F 4/622		C 0 8 F 4/622	4 J 0 2 8
10/02		10/02	

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願2000-207385 (P2000-207385)

(22) 出願日 平成12年7月7日 (2000.7.7)

(71) 出願人 395018767

日本ポリオレフィン株式会社  
東京都港区虎ノ門一丁目26番5号

(72) 発明者 物井 尚志

大分県大分市大字中ノ洲2番地 日本ポリ  
オレフィン株式会社研究開発センター内

(72) 発明者 鳥越 秀信

大分県大分市大字中ノ洲2番地 日本ポリ  
オレフィン株式会社研究開発センター内

(74) 代理人 100081086

弁理士 大家 邦久 (外1名)

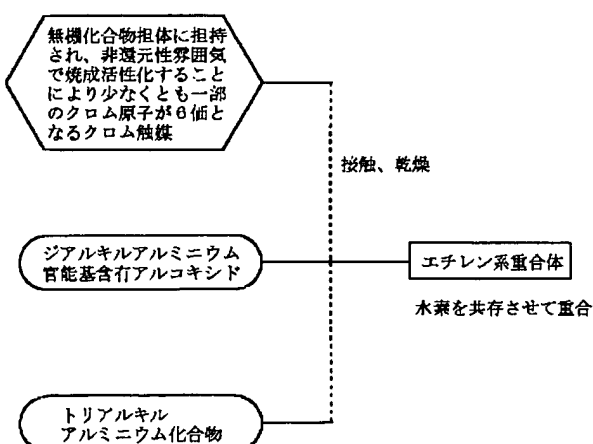
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレン系重合用触媒、エチレン系重合体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 耐クリープ性およびE S C Rに優れた、ブロー成形製品、特に大型ブロー成形製品に適したエチレン系重合体を効率よく製造する方法を提供する。

【解決手段】 非還元性雰囲気中で焼成活性化することにより少なくとも一部のクロム原子が6価となるクロム化合物を無機酸化物担体に担持してなる固体触媒成分 (A)、ジアルキルアルミニウム官能基含有アルコキシド (B) およびトリアルキルアルミニウム (C) からなるエチレン系重合用触媒、その触媒を用いるエチレン系重合体の製造方法、およびその製造方法で得られるブロー成形製品に適したエチレン系重合体。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記成分(A)、(B)および(C)からなるエチレン系重合用触媒:

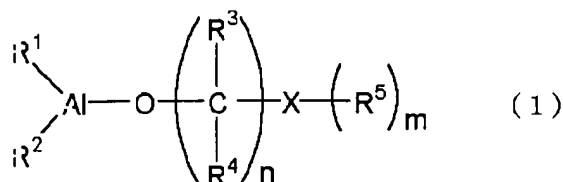
(A) 非還元性雰囲気中で焼成活性化することにより少なくとも一部のクロム原子が6価となるクロム化合物を無機酸化物担体に担持してなる固体クロム触媒成分、

(B) ジアルキルアルミニウム官能基含有アルコキシド、

(C) トリアルキルアルミニウム。

【請求項2】 成分(B)が一般式(1)

【化1】



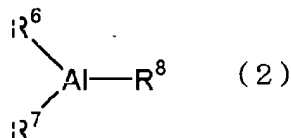
(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は同一であっても異なってもよく、炭素原子数1~18のアルキル基を表わし、

$R^3$ 、 $R^4$ は同一であっても異なってもよく、各々水素原子、炭素原子数1~18のアルキル基を表わし、 $R^3$ と $R^4$ は連結して環を形成していてもよく、

Xは酸素原子または窒素原子を表わし、nは1~12の整数であり、mはXが酸素原子の場合は1で、Xが窒素原子の場合は2であり、

$R^5$ は炭素原子数1~18のアルキル基または炭素原子数6~18のアリール基を表わし、 $R^3$ または $R^4$ と連結して環を形成していてもよく、またXが窒素原子の場合、Xと共に環を形成していてもよい。)で示されるジアルキルアルミニウム官能基含有アルコキシドであり、成分(C)が一般式(2)

【化2】



(式中、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ は同一であっても異なってもよく、炭素原子数1~18のアルキル基を表わす。)で示されるトリアルキルアルミニウムである請求項1記載のエチレン系重合用触媒。

【請求項3】 成分(A)の固体クロム触媒成分を、成分(B)のジアルキルアルミニウム官能基含有アルコキシドおよび成分(C)のトリアルキルアルミニウムと接触させて得られる請求項1または2記載のエチレン系重合用触媒。

【請求項4】 成分(A)の固体クロム触媒成分を、不活性化水素溶媒中で成分(B)のジアルキルアルミニウム官能基含有アルコキシドおよび成分(C)のトリアルキルアルミニウムと接触させ、溶媒を除去し乾燥して

得られる請求項1乃至3のいずれかに記載のエチレン系重合用触媒。

【請求項5】 成分(A)の固体クロム触媒成分を、不活性化水素溶媒中で成分(B)のジアルキルアルミニウム官能基含有アルコキシドを接触させた後、成分(C)のトリアルキルアルミニウムを接触させ、溶媒を除去し乾燥して得られる請求項1乃至4のいずれかに記載のエチレン系重合用触媒。

【請求項6】 成分(A)の固体クロム触媒成分の比表面積が $350 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である請求項1乃至5のいずれかに記載のエチレン系重合用触媒。

【請求項7】 成分(A)の固体クロム触媒成分と成分(B)のジアルキルアルミニウム官能基含有アルコキシドと成分(C)のトリアルキルアルミニウムとの割合が下記(1)~(3):

(1) 成分(A)のクロム原子に対する成分(B)または成分(C)のモル比が0.1~5、(2) 成分(A)のクロム原子に対する成分(B)および成分(C)の合計モル比が0.2~6、(3) 成分(B)に対する成分(C)のモル比が0.1~10の関係を満たす請求項1乃至6のいずれかに記載のエチレン系重合用触媒。

【請求項8】 請求項1乃至7のいずれかに記載のエチレン系重合用触媒を用い、水素を共存させてエチレンの重合を行なうことを特徴とするエチレン系重合体の製造方法。

【請求項9】 液相中の水素濃度(Hc; 質量%)とエチレン濃度(ETc; 質量%)とが下記式:

$$\text{【数1】 } 1.0 \times 10^{-6} \leq Hc / ETc \leq 1.0 \times 10^{-2}$$

の関係を満たす条件で液相重合を行なう請求項8記載のエチレン系重合体の製造方法。

【請求項10】 気相中の水素分圧(Hp; MPa)とエチレン分圧(ETp; MPa)とが下記式:

$$\text{【数2】 } 1.0 \times 10^{-4} \leq Hp / ETp \leq 1.0$$

の関係を満たす条件で気相重合を行なう請求項8記載のエチレン系重合体の製造方法。

【請求項11】 請求項8乃至10のいずれかに記載のエチレン系重合体の製造方法により得られる、HLMFRが1~100 g/10分、密度が0.935~0.955 g/cm<sup>3</sup>のブロー成形製品用のエチレン系重合体。

【請求項12】 請求項8乃至10のいずれかに記載のエチレン系重合体の製造方法により得られる、HLMFRが1~15 g/10分、密度が0.940~0.950 g/cm<sup>3</sup>の大型ブロー成形製品用のエチレン系重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はエチレン系重合用触媒およびエチレン系重合体の製造方法に関する。さらに詳しくは、無機酸化物担体に担持され、非還元性雰囲気中で焼成活性化することにより少なくとも一部のクロム原子が6価となる固体クロム触媒成分、ジアルキルアルミ

ニウム官能基含有アルコキシドおよびトリアルキルアルミニウムからなるエチレン系重合用触媒、およびその触媒を用い、水素をエチレンと共存させて重合を行なうエチレン系重合体の製造方法に関する。本発明で得られるエチレン系重合体は、耐クリープ性および耐環境応力亀裂（以下、E S C Rと略記することがある。）に優れ、ブロー成形製品に適し、なかんずく大型ブロー成形製品に適している。

【0002】

【従来の技術】エチレン系重合体は、各種の成形品の樹脂材料として、一般に広く用いられているが、その成形方法と用途によって要求される特性が異なっている。例えば、射出成形法によって成形される製品には分子量が比較的低く、狭い分子量分布を有する重合体が適しているが、ブロー成形やインフレーション成形などによって成形される製品には、分子量が比較的高く、分子量分布の広い重合体が適している。

【0003】従来より、無機酸化物担体に担持され、非還元性雰囲気中で焼成活性化することにより少なくとも一部のクロム原子が6価となるクロム触媒（いわゆるフィリップス触媒）を用いることにより、ブロー成形、特に大型ブロー成形に適した広い分子量分布のエチレン系重合体を得られることは公知である。

【0004】しかしながら、近年、ガソリントank、大型ドラムのような大型ブロー成形製品に適したエチレン系重合体については一層の高品質化が要望されている。上記のクロム触媒によって得られる広い分子量分布を有するエチレン系重合体を使用してブロー成形物を製造した場合、該成形物は耐クリープ性およびE S C Rが十分ではなく、両特性に優れた物性を要望する顧客の要求に対応できているとは言い難い。

【0005】特開昭51-17993号公報にはフィリップス触媒をヒドロカルビルアルミニウムヒドロカルビルオキシドで処理した触媒を用いてエチレン系重合体を得る方法が開示されているが、ヒドロカルビルアルミニウムヒドロカルビルオキシドによる処理方法は明示されていない。また、分子量を制御するために重合時に水素を共存させているものの、水素導入により得られた重合体の耐クリープ性およびE S C Rを向上させることについては開示されていない。

【0006】無機酸化物担体に担持され、非還元性雰囲気中で焼成活性化することにより少なくとも一部のクロム原子が6価となるクロム触媒（フィリップス触媒）に有機アルミニウム化合物を組み合わせさせてエチレン系重合体を得る方法はよく知られている。特公昭36-22144号公報にはフィリップス触媒による重合時にトリアルキルアルミニウムを添加するかトリアルキルアルミニウムで処理した触媒を用いてエチレン系重合体を得る方法が開示されているが、重合時に水素を共存させて得られた重合体の耐クリープ性およびE S C Rを向上させることについ

ては開示されていない。

【0007】さらに、特開平2-105806号公報にはフィリップス触媒と二種類の有機アルミニウム化合物（A1-O-A1結合を含む変性有機アルミニウム化合物およびヒドロカルビルアルミニウムヒドロカルビルオキシド）からなる触媒、特開平2-185506号公報にもフィリップス触媒と二種類の有機アルミニウム化合物（A1-O-A1結合を含む変性有機アルミニウム化合物およびSi-O-A1結合を有する有機アルミニウム化合物）からなる触媒を用いてエチレン系重合体を得る方法が開示されている。これらの方法では分子量を制御するために重合時に水素を共存させているものの、水素導入により得られた重合体の耐クリープ性およびE S C Rを向上させることに関しては何も開示していない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、上記問題点を解消して、耐クリープ性およびE S C Rに優れた、特にブロー成形製品に適し、なかんずく大型ブロー成形製品に適したエチレン系重合体を効率よく製造する触媒及びその触媒を用いたエチレン系重合体の製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題に鑑みて鋭意検討した結果、無機酸化物担体に担持され、非還元性雰囲気中で焼成活性化することにより少なくとも一部のクロム原子が6価となる固体クロム触媒成分、ジアルキルアルミニウム官能基含有アルコキシドおよびトリアルキルアルミニウムからなる触媒を用い、水素をエチレンと共存させて重合を行なうエチレン系重合体の製造方法により前記課題を解決した。

【0010】すなわち、本発明は、下記〔1〕～〔7〕のエチレン系重合用触媒、〔8〕～〔10〕のエチレン系重合体の製造方法、及び〔11〕～〔12〕のブロー成形製品用のエチレン系重合体を提供するものである。

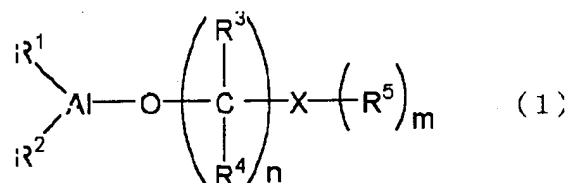
【0011】〔1〕 下記成分（A）、（B）および（C）からなるエチレン系重合用触媒：

（A）非還元性雰囲気中で焼成活性化することにより少なくとも一部のクロム原子が6価となるクロム化合物を無機酸化物担体に担持してなる固体クロム触媒成分、

（B）ジアルキルアルミニウム官能基含有アルコキシド、（C）トリアルキルアルミニウム。

【0012】〔2〕 成分（B）が一般式（1）

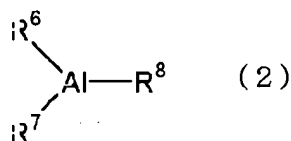
【化3】



（式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は同一であっても異なってもよく、炭

素原子数1~18のアルキル基を表わし、 $R^3$ 、 $R^4$ は同一であっても異なってもよく、各々水素原子、炭素原子数1~18のアルキル基を表わし、 $R^3$ と $R^4$ は連結して環を形成していてもよく、Xは酸素原子または窒素原子を表わし、nは1~12の整数であり、mはXが酸素原子の場合は1で、Xが窒素原子の場合は2であり、 $R^5$ は炭素原子数1~18のアルキル基または炭素原子数6~18のアリール基を表わし、 $R^3$ または $R^4$ と連結して環を形成していてもよく、またXが窒素原子の場合、Xと共に環を形成していてもよい。)で示されるジアルキルアルミニウム官能基含有アルコキシドであり、成分(C)が一般式(2)

【化4】



(式中、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ は同一であっても異なってもよく、炭素原子数1~18のアルキル基を表わす。)で示されるトリアルキルアルミニウムである前記[1]記載のエチレン系重合用触媒。

【0013】[3] 成分(A)の固体クロム触媒成分を、成分(B)のジアルキルアルミニウム官能基含有アルコキシドおよび成分(C)のトリアルキルアルミニウムと接触させて得られる前記[1]または[2]記載のエチレン系重合用触媒。

【4】 成分(A)の固体クロム触媒成分を、不活性炭化水素溶媒中で成分(B)のジアルキルアルミニウム官能基含有アルコキシドおよび成分(C)のトリアルキルアルミニウムと接触させ、溶媒を除去し乾燥して得られる前記[1]乃至[3]のいずれかに記載のエチレン系重合用触媒。

【0014】[5] 成分(A)の固体クロム触媒成分を、不活性炭化水素溶媒中で成分(B)のジアルキルアルミニウム官能基含有アルコキシドを接触させた後、成分(C)のトリアルキルアルミニウムを接触させ、溶媒を除去し乾燥して得られる前記[1]乃至[4]のいずれかに記載のエチレン系重合用触媒。

【6】 成分(A)の固体クロム触媒成分の比表面積が $350\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である前記[1]乃至[5]のいずれかに記載のエチレン系重合用触媒。

【0015】[7] 成分(A)の固体クロム触媒成分と成分(B)のジアルキルアルミニウム官能基含有アルコキシドと成分(C)のトリアルキルアルミニウムとの割合が下記(1)~(3)：

(1) 成分(A)のクロム原子に対する成分(B)または成分(C)のモル比が0.1~5、(2) 成分(A)のクロム原子に対する成分(B)および成分(C)の合計モル比が0.2~6、(3) 成分(B)に対する成分

(C)のモル比が0.1~10の関係を満たす前記[1]乃至[6]のいずれかに記載のエチレン系重合用触媒。

【0016】[8] 前記[1]乃至[7]のいずれかに記載のエチレン系重合用触媒を用い、水素を共存させてエチレンの重合を行なうことを特徴とするエチレン系重合体の製造方法。

【0017】[9] 液相中の水素濃度( $H_c$ ; 質量%)とエチレン濃度( $ET_c$ ; 質量%)とが下記式：

【数3】 $1.0 \times 10^{-6} \leq H_c / ET_c \leq 1.0 \times 10^{-2}$ の関係を満たす条件で液相重合を行なう前記[8]記載のエチレン系重合体の製造方法。

【0018】[10] 気相中の水素分圧( $H_p$ ; MPa)とエチレン分圧( $ET_p$ ; MPa)とが下記式：

【数4】 $1.0 \times 10^{-4} \leq H_p / ET_p \leq 1.0$

の関係を満たす条件で気相重合を行なう前記[8]記載のエチレン系重合体の製造方法。

【0019】[11] 前記[8]乃至[10]のいずれかに記載のエチレン系重合体の製造方法により得られる、HLMFRが1~100g/10分、密度が0.935~0.955g/cm<sup>3</sup>のブロー成形製品用のエチレン系重合体。

【12】 前記[8]乃至[10]のいずれかに記載のエチレン系重合体の製造方法により得られる、HLMFRが1~15g/10分、密度が0.940~0.950g/cm<sup>3</sup>の大型ブロー成形製品用のエチレン系重合体。

【0020】以下、本発明を具体的に説明する。

【成分(A)：固体クロム触媒成分】本発明の固体クロム触媒成分成分(A)は、無機酸化物担体に担持され、非還元性雰囲気中で焼成活性化することにより少なくとも一部のクロム原子が6価となる固体クロム触媒成分であり、一般にフィリップス触媒として知られ公知のものである。この触媒の概要はM. P. McDaniel著、Advances in Catalysis, Volume33, 47頁, 1985年, Academic Press Inc.、M. P. McDaniel著、Handbook of Heterogeneous Catalysis, 2400頁, 1997年, VCH、M. B. Welchら著、Handbook of Polyolefins: Synthesis and Properties, 21頁, 1993年, Marcel Dekker等の文献に記載されている。

【0021】無機酸化物担体としては、周期律表第2、4、13または14族の金属の酸化物が好ましい。具体的には、マグネシア、チタニア、ジルコニア、アルミナ、シリカ、トリア、シリカーチタニア、シリカ-ジルコニア、シリカ-アルミナまたはこれらの混合物が挙げられる。中でもシリカ、シリカ-チタニア、シリカ-ジルコニア、シリカ-アルミナが好ましい。シリカ-チタニア、シリカ-ジルコニア、シリカ-アルミナの場合、シリカ以外の金属成分としてチタン、ジルコニウムまたはアルミニウム原子が0.2~10%、好ましくは0.5~7%、さらに好ましくは1~5%含有されたものが用いられる。これらの成分(A)に適する担体の製法、物理的

性質、特徴は、C. E. Marsden著, Preparation of Catalysts, Volume V, 215頁, 1991年, Elsevier Science Publishers, C. E. Marsden著, Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications, Volume 21, 193頁, 1994年等の文献に記載されている

【0022】本発明においては、後述する非還元性雰囲気での焼成活性化後に成分(A)の比表面積が $350\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $370\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以上となるよう担体を選択することが好ましい。比表面積が $350\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合、成分(A)のクロム原子に対する成分(B)および成分(C)の合計モル比が高くなるにつれてエチレン重合活性の低下が起りやすくなる。

【0023】細孔体積としては、一般的な成分(A)に用いられる担体と同様に $0.5\sim 3.0\text{ cm}^3/\text{g}$ 、好ましくは $0.7\sim 2.7\text{ cm}^3/\text{g}$ 、さらに好ましくは $1.0\sim 2.5\text{ cm}^3/\text{g}$ の範囲のものが用いられる。平均粒径としては、一般的な成分(A)に用いられる担体と同様に $10\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $20\sim 150\text{ }\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $30\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ の範囲のものが用いられる。上記無機酸化物担体にクロム化合物を担持させる。

【0024】クロム化合物としては、担持後に非還元性雰囲気中で焼成活性化することにより少なくとも一部のクロム原子が6価となる化合物であればよく、酸化クロムをはじめ、クロムのハロゲン化物、オキシハロゲン化物、クロム酸塩、重クロム酸塩、硝酸塩、カルボン酸塩、硫酸塩、クロム-1, 3-ジケト化合物、クロム酸エステル等が挙げられる。具体例としては三酸化クロム、三塩化クロム、塩化クロミル、クロム酸カリウム、クロム酸アンモニウム、重クロム酸カリウム、硝酸クロム、硫酸クロム、酢酸クロム、トリス(2-エチルヘキサノエート)クロム、クロムアセチルアセトネート、ビス(tert-ブチル)クロメート等が挙げられ、中でも三酸化クロム、酢酸クロム、クロムアセチルアセトネートが好ましい。酢酸クロム、クロムアセチルアセトネートのような有機基を有するクロム化合物を用いた場合でも、後述する非還元性雰囲気での焼成活性化によって有機基部分は燃焼し、最終的には三酸化クロムを用いた場合と同様に無機酸化物担体表面の水酸基と反応し、少なくとも一部のクロム原子が6価となってクロム酸エステルの構造で固定化されることが知られている(V. J. Ruddickら著, J. Phys. Chem., Volume 100, 11062頁, 1996年, S. M. Augustineら著, J. Catal., Volume 161, 641頁, 1996年)

【0025】無機酸化物担体への上記クロム化合物の担持は、含浸、溶媒留去、昇華等の公知の方法によって行なうことができ、使用するクロム化合物の種類によって適当な方法を用いればよい。担持するクロム化合物の量は、クロム原子として担体に対して $0.2\sim 2.0\%$ 、好ましくは $0.3\sim 1.7\%$ 、さらに好ましくは $0.5\sim 1.5\%$ である。

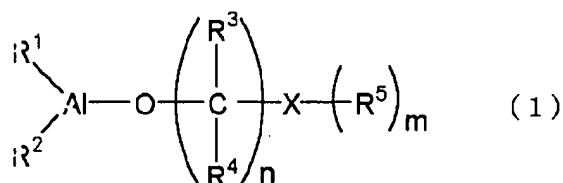
【0026】クロム化合物の担持後に焼成して活性化処理を行なう。活性化処理は水分を実質的に含まない非還元性雰囲気、例えば酸素または空気下で行なわれるが、不活性ガスが共存していてもよい。好ましくは、モレキュラーシーブス等を流通させ十分に乾燥した空気を用い、流動状態下で行なう。焼成活性化は、 $400\sim 900^\circ\text{C}$ 、好ましくは $450\sim 850^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $500\sim 800^\circ\text{C}$ の温度にて30分～48時間、好ましくは1時間～24時間、さらに好ましくは2時間～12時間行なう。これにより無機酸化物担体に担持されたクロム化合物のクロム原子の少なくとも一部が6価に酸化され、担体上に化学的に固定される。

【0027】以上により固体クロム触媒成分(A)が得られるが、本発明では、クロム化合物担持前またはクロム化合物担持後の焼成活性化前にチタニウムトリイソプロポキシドのようなチタンアルコキシド類、ジルコニウムテトラブトキシドのようなジルコニウムアルコキシド類、アルミニウムトリブトキシドのようなアルミニウムアルコキシド類、トリアルキルアルミニウムのような有機アルミニウム類、ジアルキルマグネシウムのような有機マグネシウム類などに代表される金属アルコキシド類もしくは有機金属化合物やケイフ化アンモニウムのようなフッ素含有塩類等を添加してエチレン重合活性、 $\alpha$ -オレフィンとの共重合性や得られるエチレン系重合体の分子量、分子量分布を調節する公知の方法を併用してもよい。これらの金属アルコキシド類もしくは有機金属化合物は非還元性雰囲気での焼成活性化によって有機基部分は燃焼し、チタニア、ジルコニア、アルミナまたはマグネシアのような金属酸化物に酸化されて触媒中に含まれる。また、フッ素含有塩類の場合は無機酸化物担体がフッ素化される。

【0028】これらの方法は、C. E. Marsden著, Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications, Volume 21, 193頁, 1994年, T. Pullukatら著, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., Volume 18, 2857頁, 1980年, M. P. McDanielら著, J. Catal., Volume 82, 118頁, 1983年、特公昭64-6207号公報、特開昭57-198705号公報、特公平4-10483号公報、特公昭44-25695号公報、特開昭52-96686号公報、特開昭53-39992号公報、特開昭49-38986号公報等の文献に記載されている

【0029】[成分(B):ジアルキルアルミニウム官能基含有アルコキシド] 本発明で用いる成分(B)のジアルキルアルミニウム官能基含有アルコキシドは、アルコキシ基、アリールオキシ基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、ピロリジニル基、ピペリジニル基等の官能基を含むアルコキシド基を有するジアルキルアルミニウム化合物であり、中でも一般式(1)

【化5】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は同一であっても異なってもよく、炭素原子数1～18のアルキル基を表わし、 $R^3$ 、 $R^4$ は同一であっても異なってもよく、水素原子、炭素原子数1～18のアルキル基を表わし、 $R^3$ と $R^4$ は連結して環を形成していてもよく、 $X$ は酸素原子または窒素原子を表わし、 $n$ は1～12の整数であり、 $m$ は $X$ が酸素原子の場合は1、 $X$ が窒素原子の場合2であり、 $R^5$ は炭素原子数1～18のアルキル基または炭素原子数6～18のアリール基を表わし、 $R^3$ または $R^4$ と連結して環を形成していてもよい。また、 $X$ が窒素原子の場合、 $R^5$ は $X$ を含む環を形成していてもよい。)で示されるジアルキルアルミニウム官能基含有アルコキシドが好ましい。この化合物は、従来技術においては単独でも、あるいは他の有機アルミニウム化合物と一緒に用いられる形でも、フィリップス触媒と組み合わせて用いられた例は無く、本発明の最も重要なポイントの一つである。本発明においてジアルキルアルミニウム官能基含有アルコキシドの代わりに、従来技術で用いられているような官能基を含有しないジアルキルアルミニウムアルコキシドを用いた場合、水素をエチレンと共存させる重合条件下でも、ジアルキルアルミニウム官能基含有アルコキシドを用いた場合に比べ、耐クリープ性およびESCRが劣る。この理由の詳細は不明であるが、成分(B)の官能基部分がクロム活性点に配位し、活性点の反応性を変えているためと考えられる。

【0030】 $R^1$ 、 $R^2$ の具体例としては、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシルなどが挙げられる。 $R^3$ 、 $R^4$ の具体例としては、水素、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシルなどが挙げられる。 $R^3$ と $R^4$ が連結して環を形成している場合の具体例としては、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチルなどが挙げられる。 $R^5$ の具体例としては、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル、フェニル、トリル、キシリル、ナフチル、アントラセニルなどが挙げられる。 $R^5$ が $R^3$ または $R^4$ と連結して環を形成している場合の具体例としては、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラニル、ピロリジニル、ピペリジニルなどが挙げられる。 $X$ が窒素原子の場合に $R^5$ が $X$ を含む環を形成している場合の具体例としては、ピロリジニル、ピペリジニルなどが挙げられる。

【0031】HLMFRが1～15g/10分、密度が0.940～0.950g/cm<sup>3</sup>の大型ブロー成形製品用のエチレン系重合体を得られるエチレン系重合体成分(B)の具体例としては、ジアルキルアルミニウムアルコキシド、ジアルキルアルミニウムアリールオキシド、ジアルキルアルミニウムテトラヒドロフランオキシド、ジアルキルアルミニウムテトラヒドロピラニルオキシド、ジアルキルアルミニウムテトラヒドロピラニルアルコキシド、ジアルキルアルミニウムジアルキルアミノアルコキシド、ジアルキルアルミニウムジアリールアミノアルコキシド、ジアルキルアルミニウム-N-アルキルピロリジノキシド、ジアルキルアルミニウム-N-アルキルピペリジノキシド、ジアルキルアルミニウム-N-アルキルピロリジニルアルコキシド、ジアルキルアルミニウム-N-アルキルピペリジニルアルコキシド、ジアルキルアルミニウム-1-ピロリジンアルコキシド、ジアルキルアルミニウム-1-ピペリジンアルコキシドが挙げられ、中でもジアルキルアルミニウムアルコキシド、ジアルキルアルミニウムテトラヒドロフランアルコキシド、ジアルキルアルミニウムジアルキルアミノアルコキシド、ジアルキルアルミニウム-1-ピロリジンアルコキシドが好ましい。

【0032】ジアルキルアルミニウムアルコキシドの具体例としては、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジメチルアルミニウムメトキシ $n$ -プロポキシド、ジメチルアルミニウムメトキシ $n$ -ブトキシド、ジメチルアルミニウムメトキシヘキシルオキシド、ジメチルアルミニウムメトキシオクチルオキシド、ジメチルアルミニウムエトキシエトキシド、ジメチルアルミニウムエトキシ $n$ -プロポキシド、ジメチルアルミニウムエトキシ $n$ -ブトキシド、ジメチルアルミニウムエトキシヘキシルオキシド、

【0033】ジメチルアルミニウムエトキシオクチルオキシド、ジメチルアルミニウム $n$ -プロポキシエトキシド、ジメチルアルミニウム $n$ -プロポキシ $n$ -プロポキシド、ジメチルアルミニウム $n$ -プロポキシ $n$ -ブトキシド、ジメチルアルミニウム $n$ -プロポキシヘキシルオキシド、ジメチルアルミニウム $n$ -プロポキシオクチルオキシド、ジメチルアルミニウムイソプロポキシエトキシド、ジメチルアルミニウムイソプロポキシ $n$ -プロポキシド、ジメチルアルミニウムイソプロポキシ $n$ -ブトキシド、ジメチルアルミニウムイソプロポキシヘキシルオキシド、ジメチルアルミニウムイソプロポキシオクチルオキシド、ジメチルアルミニウム $n$ -ブトキシエトキシド、ジメチルアルミニウム $n$ -ブトキシ $n$ -プロポキシド、ジメチルアルミニウム $n$ -ブトキシ $n$ -ブトキシド、

【0034】ジメチルアルミニウム $n$ -ブトキシヘキシルオキシド、ジメチルアルミニウム $n$ -ブトキシオクチル



【0047】ジイソブチルアルミニウムオクチルオキシ  
オクチルオキシド、ジヘキシルアルミニウムメトキシエ  
トキシド、ジヘキシルアルミニウムメトキシn-プロポ  
キシド、ジヘキシルアルミニウムメトキシn-ブトキシ  
ド、ジヘキシルアルミニウムメトキシヘキシルオキシ  
ド、ジヘキシルアルミニウムメトキシオクチルオキシ  
ド、ジヘキシルアルミニウムエトキシエトキシド、ジヘ  
キシルアルミニウムエトキシn-プロポキシド、ジヘキ  
シルアルミニウムエトキシn-ブトキシド、ジヘキシル



アルミニウムエトキシヘキシルオキシド、ジヘキシルアルミニウムエトキシオクチルオキシド、ジヘキシルアルミニウム  $n$ -プロポキシエトキシド、ジヘキシルアルミニウム  $n$ -プロポキシ  $n$ -プロポキシド、ジヘキシルアルミニウム  $n$ -プロポキシ  $n$ -ブトキシド、

【0048】ジヘキシルアルミニウムn-プロポキシヘキシルオキシド、ジヘキシルアルミニウムn-プロポキシオクチルオキシド、ジヘキシルアルミニウムイソプロポキシエトキシド、ジヘキシルアルミニウムイソプロポキシn-プロポキシド、ジヘキシルアルミニウムイソプロポキシn-ブトキシド、ジヘキシルアルミニウムイソプロポキシヘキシルオキシド、ジヘキシルアルミニウムイソプロポキシオクチルオキシド、ジヘキシルアルミニウムn-ブトキシエトキシド、ジヘキシルアルミニウムn-ブトキシn-プロポキシド、ジヘキシルアルミニウムn-ブトキシn-ブトキシド、ジヘキシルアルミニウムn-ブトキシヘキシルオキシド、ジヘキシルアルミニウムn-ブトキシオクチルオキシド、ジヘキシルアルミニウムイソブトキシエトキシド。

【0049】ジヘキシルアルミニウムイソブトキシ $n$ -  
プロポキシド、ジヘキシルアルミニウムイソブトキシ $n$ -  
ブトキシド、ジヘキシルアルミニウムイソブトキシヘ  
キシルオキシド、ジヘキシルアルミニウムイソブトキシ  
オクチルオキシド、ジヘキシルアルミニウムヘキシルオ  
キシエトキシド、ジヘキシルアルミニウムヘキシルオキ  
シ $n$ -プロポキシド、ジヘキシルアルミニウムヘキシル  
オキシ $n$ -ブトキシド、ジヘキシルアルミニウムヘキシ  
ルオキシヘキシルオキシド、ジヘキシルアルミニウムヘ  
キシルオキシオクチルオキシド、ジヘキシルアルミニウ  
ムオクチルオキシエトキシド、ジヘキシルアルミニウム  
オクチルオキシ $n$ -プロポキシド、ジヘキシルアルミニ  
ウムオクチルオキシ $n$ -ブトキシド、ジヘキシルアルミ  
ニウムオクチルオキシヘキシルオキシド。

【0050】ジヘキシルアルミニウムオクチルオキシオクチルオキシド、ジオクチルアルミニウムメトキシエトキシド、ジオクチルアルミニウムメトキシn-プロポキシド、ジオクチルアルミニウムメトキシn-ブトキシド、ジオクチルアルミニウムメトキシヘキシルオキシド、ジオクチルアルミニウムメトキシオクチルオキシド、ジオクチルアルミニウムエトキシエトキシド、ジオクチルアルミニウムエトキシn-プロポキシド、ジオクチルアルミニウムエトキシn-ブトキシド、ジオクチルアルミニウムエトキシヘキシルオキシド、ジオクチルアルミニウムエトキシオクチルオキシド、ジオクチルアルミニウムn-プロポキシエトキシド、ジオクチルアルミニウムn-プロポキシn-プロポキシド、ジオクチルアルミニウムn-プロポキシn-ブトキシド、

【0051】ジオクチルアルミニウムn-プロポキシヘキシルオキシド、ジオクチルアルミニウムn-プロポキシオクチルオキシド、ジオクチルアルミニウムイソプロ

ボキシエトキシド、ジオクチルアルミニウムイソプロポキシ  
キシ<sub>n</sub>-プロポキシド、ジオクチルアルミニウムイソプロ  
ポキシ<sub>n</sub>-ブトキシド、ジオクチルアルミニウムイソ  
プロポキシヘキシルオキシド、ジオクチルアルミニウム  
イソプロポキシオクチルオキシド、ジオクチルアルミニ  
ウム<sub>n</sub>-ブトキシエトキシド、ジオクチルアルミニウム  
<sub>n</sub>-ブトキシ<sub>n</sub>-プロポキシド、ジオクチルアルミニウ  
ム<sub>n</sub>-ブトキシ<sub>n</sub>-ブトキシド、ジオクチルアルミニウ  
ム<sub>n</sub>-ブトキシヘキシルオキシド、ジオクチルアルミニ  
ウム<sub>n</sub>-ブトキシオクチルオキシド、ジオクチルアルミ  
ニウムイソブトキシエトキシド、ジオクチルアルミニウ  
ムイソブトキシ<sub>n</sub>-プロポキシド、

【0052】ジオクチルアルミニウムイソブトキシｎ-  
ブトキシド、ジオクチルアルミニウムイソブトキシヘキ  
シルオキシド、ジオクチルアルミニウムイソブトキシオ  
クチルオキシド、ジオクチルアルミニウムヘキシルオキ  
シエトキシド、ジオクチルアルミニウムヘキシルオキシ  
ｎ-プロポキシド、ジオクチルアルミニウムヘキシルオ  
キシｎ-ブトキシド、ジオクチルアルミニウムヘキシル  
オキシヘキシルオキシド、ジオクチルアルミニウムヘキ  
シルオキシオクチルオキシド、ジオクチルアルミニウム  
オクチルオキシエトキシド、ジオクチルアルミニウムオ  
クチルオキシｎ-プロポキシド、ジオクチルアルミニウ  
ムオクチルオキシｎ-ブトキシド、ジオクチルアルミニ  
ウムオクチルオキシヘキシルオキシド、ジオクチルアル  
ミニウムオクチルオキシオクチルオキシドなどが挙げら  
れ、中でも、

【0053】ジメチルアルミニウムメトキシエトキシド、ジエチルアルミニウムメトキシエトキシド、ジ $n$ -プロピルアルミニウムメトキシエトキシド、ジ $n$ -ブチルアルミニウムメトキシエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシエトキシド、ジヘキシルアルミニウムメトキシエトキシド、ジオクチルアルミニウムメトキシエトキシドが好ましい。

【0054】ジアルキルアルミニウムアリールオキシアルコキシドの具体例としては、ジメチルアルミニウムフェノキシエトキシド、ジメチルアルミニウムフェノキシｎ-プロポキシド、ジメチルアルミニウムフェノキシｎ-ブトキシド、ジメチルアルミニウムフェノキシヘキシルオキシド、ジメチルアルミニウムフェノキシオクチルオキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシエトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシｎ-プロポキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシｎ-ブトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシヘキシルオキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシオクチルオキシド、ジｎ-プロピルアルミニウムフェノキシエトキシド、ジｎ-プロピルアルミニウムフェノキシｎ-プロポキシド、ジｎ-プロピルアルミニウムフェノキシｎ-ブトキシド、ジｎ-プロピルアルミニウムフェノキシヘキシルオキシド、ジｎ-プロピルアルミニウムフェノキシオクチルオ

【0060】ジヘキシルアルミニウム-2-テトラヒドロフラニルエトキシド、ジオクチルアルミニウム-2-テトラヒドロフラニルメトキシド、ジオクチルアルミニウム-2-テトラヒドロフラニルエトキシド、ジメチルアルミニウム-3-テトラヒドロフラニルメトキシド、ジメチルアルミニウム-3-テトラヒドロフラニルエトキシド、ジエチルアルミニウム-3-テトラヒドロフラニルメトキシド、ジエチルアルミニウム-3-テトラヒドロフラニルエトキシド、ジ $n$ -プロピルアルミニウム-3-テトラヒドロフラニルメトキシド、ジ $n$ -プロピルアルミニウム-3-テトラヒドロフラニルエトキシド、ジ $n$ -ブチルアルミニウム-3-テトラヒドロフラニルメトキシド、ジ $n$ -ブチルアルミニウム-3-テトラヒドロフラニルエトキシド、ジイソブチルアルミニウム-3-テトラヒドロフラニルメトキシド、ジイソブチルアルミニウム-3-テトラヒドロフラニルエトキシド、ジヘキシルアルミニウム-3-テトラヒドロフラニルメトキシド、ジヘキシルアルミニウム-3-テトラヒ







ビルアミノ $n$ -プロポキシド、ジオクチルアルミニウム  
 ジイソプロピルアミノ $n$ -ブトキシド、ジオクチルアル  
 ミニウムジイソプロピルアミノヘキシルオキシド、ジオ  
 クチルアルミニウムジイソプロピルアミノオクチルオキ  
 シド、ジオクチルアルミニウム $n$ -ブチルアミノエト  
 キシド、

【0080】ジオクチルアルミニウムジ $n$ -ブチルアミノ $n$ -プロポキシド、ジオクチルアルミニウムジ $n$ -ブチルアミノ $n$ -ブトキシド、ジオクチルアルミニウムジ $n$ -ブチルアミノヘキシルオキシド、ジオクチルアルミニウムジ $n$ -ブチルアミノオクチルオキシド、ジオクチルアルミニウムジイソブチルアミノエトキシド、ジオクチルアルミニウムジイソブチルアミノ $n$ -プロポキシド、ジオクチルアルミニウムジイソブチルアミノ $n$ -ブトキシド、ジオクチルアルミニウムジイソブチルアミノヘキシルオキシド、ジオクチルアルミニウムジイソブチルアミノオクチルオキシドなどが挙げられ、中でもジメチルアルミニウムジメチルアミノエトキシド、ジエチルアルミニウムジメチルアミノエトキシド、ジ $n$ -プロピルアルミニウムジメチルアミノエトキシド、ジ $n$ -ブチルアルミニウムジメチルアミノエトキシド、ジイソブチルアルミニウムジメチルアミノエトキシド、ジヘキシルアルミニウムジメチルアミノエトキシド、ジオクチルアルミニウムジメチルアミノエトキシドが好ましい。

【0081】ジアルキルアルミニウムジアリールアミノアルコキシドの具体例としては、ジメチルアルミニウムジフェニルアミノエトキシド、ジメチルアルミニウムジフェニルアミノ*n*-プロポキシド、ジメチルアルミニウムジフェニルアミノ*n*-ブトキシド、ジメチルアルミニウムジフェニルアミノヘキシルオキシド、ジメチルアルミニウムジフェニルアミノオクチルオキシド、ジエチルアルミニウムジフェニルアミノエトキシド、ジエチルアルミニウムジフェニルアミノ*n*-プロポキシド、ジエチルアルミニウムジフェニルアミノ*n*-ブトキシド、ジエチルアルミニウムジフェニルアミノヘキシルオキシド、

【0082】ジエチルアルミニウムジフェニルアミノ  
 クチルオキシド、ジ $n$ -プロピルアルミニウムジフェ  
 ニルアミノエトキシド、ジ $n$ -プロピルアルミニウムジ  
 フェニルアミノ $n$ -プロポキシド、ジ $n$ -プロピルアル  
 ミニウムジフェニルアミノ $n$ -ブトキシド、ジ $n$ -プロ  
 ピルアルミニウムジフェニルアミノヘキシルオキシド、ジ  
 $n$ -プロピルアルミニウムジフェニルアミノオクチルオ  
 キシド、ジ $n$ -ブチルアルミニウムジフェニルアミノエ  
 トキシド、ジ $n$ -ブチルアルミニウムジフェニルアミ  
 $n$ -プロポキシド、ジ $n$ -ブチルアルミニウムジフェ  
 ニルアミノ $n$ -ブトキシド、ジ $n$ -ブチルアルミニウム  
 ジフェニルアミノヘキシルオキシド、ジ $n$ -ブチルアル  
 ミニウムジフェニルアミノオクチルオキシド、ジイソブ  
 チルアルミニウムジフェニルアミノエトキシド、ジイソ  
 ブチルアルミニウムジフェニルアミノ $n$ -プロポキシド、

【0083】ジイソブチルアルミニウムジフェニルアミノn-ブトキシド、ジイソブチルアルミニウムジフェニルアミノヘキシルオキシド、ジイソブチルアルミニウムジフェニルアミノオクチルオキシド、ジヘキシルアルミニウムジフェニルアミノエトキシド、ジヘキシルアルミニウムジフェニルアミノn-プロポキシド、ジヘキシルアルミニウムジフェニルアミノn-ブトキシド、ジヘキシルアルミニウムジフェニルアミノヘキシルオキシド、ジヘキシルアルミニウムジフェニルアミノオクチルオキシド、ジオクチルアルミニウムジフェニルアミノエトキシド、ジオクチルアルミニウムジフェニルアミノn-プロポキシド、ジオクチルアルミニウムジフェニルアミノn-ブトキシド、ジオクチルアルミニウムジフェニルアミノヘキシルオキシド、ジオクチルアルミニウムジフェニルアミノオクチルオキシドなどが挙げられる。

【0084】ジアルキルアルミニウム-N-アルキルピロリジノキシドの具体例としては、ジメチルアルミニウム-N-メチル-2-ピロリジノキシド、ジメチルアルミニウム-N-エチル-2-ピロリジノキシド、ジエチルアルミニウム-N-メチル-2-ピロリジノキシド、ジエチルアルミニウム-N-エチル-2-ピロリジノキシド、ジn-プロピルアルミニウム-N-メチル-2-ピロリジノキシド、ジn-プロピルアルミニウム-N-エチル-2-ピロリジノキシド、ジn-ブチルアルミニウム-N-メチル-2-ピロリジノキシド、ジn-ブチルアルミニウム-N-エチル-2-ピロリジノキシド、ジイソブチルアルミニウム-N-メチル-2-ピロリジノキシド、ジイソブチルアルミニウム-N-エチル-2-ピロリジノキシド、ジヘキシルアルミニウム-N-メチル-2-ピロリジノキシド、ジヘキシルアルミニウム-N-エチル-2-ピロリジノキシド

【0085】ジオクチルアルミニウム-N-メチル-2-ピロリジノキシド、ジオクチルアルミニウム-N-エチル-2-ピロリジノキシド、ジメチルアルミニウム-N-メチル-3-ピロリジノキシド、ジメチルアルミニウム-N-エチル-3-ピロリジノキシド、ジエチルアルミニウム-N-メチル-3-ピロリジノキシド、ジエチルアルミニウム-N-エチル-3-ピロリジノキシド、ジn-プロピルアルミニウム-N-メチル-3-ピロリジノキシド、ジn-プロピルアルミニウム-N-エチル-3-ピロリジノキシド、ジn-ブチルアルミニウム-N-メチル-3-ピロリジノキシド、ジn-ブチルアルミニウム-N-エチル-3-ピロリジノキシド、ジイソブチルアルミニウム-N-メチル-3-ピロリジノキシド、ジイソブチルアルミニウム-N-エチル-3-ピロリジノキシド、ジヘキシルアルミニウム-N-メチル-3-ピロリジノキシド、ジヘキシルアルミニウム-N-エチル-3-ピロリジノキシド、ジオクチルアルミニウム-N-メチル-3-ピロリジノキシド、ジオクチルアルミニウム-N-エチル-3-ピロリジノキシドな

【0092】ジ $n$ -プロピルアルミニウム- $N$ -エチル-2-ピロリジニルヘキシルオキシド、ジ $n$ -プロピルアルミニウム- $N$ -メチル-2-ピロリジニルオクチルオキシド、ジ $n$ -プロピルアルミニウム- $N$ -エチル-2-ピロリジニルオクチルオキシド、ジ $n$ -ブチルアルミニウム- $N$ -メチル-2-ピロリジニルエトキシド、





【0105】ジ $n$ -プロピルアルミニウム- $N$ -メチル-2-ピペリジニル $n$ -ブトキシド、ジ $n$ -プロピルアルミニウム- $N$ -エチル-2-ピペリジニル $n$ -ブトキシド、ジ $n$ -プロピルアルミニウム- $N$ -メチル-2-ピペリジニルヘキシルオキシド、ジ $n$ -プロピルアルミニウム- $N$ -エチル-2-ピペリジニルヘキシルオキシ



アルミニウム-N-エチル-3-ピペリジニルヘキシル  
オキシド、ジ $n$ -プロピルアルミニウム-N-メチル-  
3-ピペリジニルオクチルオキシド、ジ $n$ -プロピルア  
ルミニウム-N-エチル-3-ピペリジニルオクチルオ  
キシド、ジ $n$ -ブチルアルミニウム-N-メチル-3-  
ピペリジニルエトキシド、ジ $n$ -ブチルアルミニウム-  
N-エチル-3-ピペリジニルエトキシド、ジ $n$ -ブチ  
ルアルミニウム-N-メチル-3-ピペリジニル $n$ -プロ  
ボキシド、ジ $n$ -ブチルアルミニウム-N-エチル-  
3-ピペリジニル $n$ -プロボキシド、

【0113】ジ $n$ -ブチルアルミニウム-N-メチル-  
3-ピペリジニル $n$ -ブトキシド、ジ $n$ -ブチルアルミ  
ニウム-N-エチル-3-ピペリジニル $n$ -ブトキシ  
ド、ジ $n$ -ブチルアルミニウム-N-メチル-3-ピペ  
リジニルヘキシルオキシド、ジ $n$ -ブチルアルミニウム  
-N-エチル-3-ピペリジニルヘキシルオキシド、ジ  
 $n$ -ブチルアルミニウム-N-メチル-3-ピペリジニ  
ルオクチルオキシド、ジ $n$ -ブチルアルミニウム-N-  
エチル-3-ピペリジニルオクチルオキシド、ジイソ  
ブチルアルミニウム-N-メチル-3-ピペリジニルエ  
トキシド、ジイソブチルアルミニウム-N-エチル-3-  
ピペリジニルエトキシド、

【0114】ジイソブチルアルミニウム-N-メチル-  
3-ピペリジニル $n$ -プロボキシド、ジイソブチルアル  
ミニウム-N-エチル-3-ピペリジニル $n$ -プロボキ  
シド、ジイソブチルアルミニウム-N-メチル-3-ピ  
ペリジニル $n$ -ブトキシド、ジイソブチルアルミニウム  
-N-エチル-3-ピペリジニル $n$ -ブトキシド、ジイ  
ソブチルアルミニウム-N-メチル-3-ピペリジニル  
ヘキシルオキシド、ジイソブチルアルミニウム-N-エ  
チル-3-ピペリジニルヘキシルオキシド、ジイソブチ  
ルアルミニウム-N-メチル-3-ピペリジニルオクチ  
ルオキシド、ジイソブチルアルミニウム-N-エチル-  
3-ピペリジニルオクチルオキシド、

【0115】ジヘキシルアルミニウム-N-メチル-3-  
ピペリジニルエトキシド、ジヘキシルアルミニウム-  
N-エチル-3-ピペリジニルエトキシド、ジヘキシル  
アルミニウム-N-メチル-3-ピペリジニル $n$ -プロ  
ボキシド、ジヘキシルアルミニウム-N-エチル-3-  
ピペリジニル $n$ -プロボキシド、ジヘキシルアルミニウ  
ム-N-メチル-3-ピペリジニル $n$ -ブトキシド、ジ  
ヘキシルアルミニウム-N-エチル-3-ピペリジニル  
 $n$ -ブトキシド、ジヘキシルアルミニウム-N-メチル  
-3-ピペリジニルヘキシルオキシド、ジヘキシルアル  
ミニウム-N-エチル-3-ピペリジニルヘキシルオキ  
シド、ジヘキシルアルミニウム-N-メチル-3-ピペ  
リジニルオクチルオキシド、ジヘキシルアルミニウム-  
N-エチル-3-ピペリジニルオクチルオキシド、ジオ  
クチルアルミニウム-N-メチル-3-ピペリジニルエ  
トキシド、ジオクチルアルミニウム-N-エチル-3-

ピペリジニルエトキシド、ジオクチルアルミニウム-N-  
メチル-3-ピペリジニル $n$ -プロボキシド、

【0116】ジオクチルアルミニウム-N-エチル-3-  
ピペリジニル $n$ -プロボキシド、ジオクチルアルミニ  
ウム-N-メチル-3-ピペリジニル $n$ -ブトキシド、  
ジオクチルアルミニウム-N-エチル-3-ピペリジニ  
ル $n$ -ブトキシド、ジオクチルアルミニウム-N-メチ  
ル-3-ピペリジニルヘキシルオキシド、ジオクチルア  
ルミニウム-N-エチル-3-ピペリジニルヘキシルオ  
キシド、ジオクチルアルミニウム-N-メチル-3-ピ  
ペリジニルオクチルオキシド、ジオクチルアルミニウム  
-N-エチル-3-ピペリジニルオクチルオキシド、ジ  
メチルアルミニウム-N-メチル-4-ピペリジニルエ  
トキシド、ジメチルアルミニウム-N-エチル-4-ピ  
ペリジニルエトキシド、ジメチルアルミニウム-N-メ  
チル-4-ピペリジニル $n$ -プロボキシド、ジメチルア  
ルミニウム-N-エチル-4-ピペリジニル $n$ -プロボ  
キシド、ジメチルアルミニウム-N-メチル-4-ピペ  
リジニル $n$ -ブトキシド、ジメチルアルミニウム-N-  
エチル-4-ピペリジニル $n$ -ブトキシド、ジメチルア  
ルミニウム-N-メチル-4-ピペリジニルヘキシルオ  
キシド、

【0117】ジメチルアルミニウム-N-エチル-4-  
ピペリジニルヘキシルオキシド、ジメチルアルミニウム  
-N-メチル-4-ピペリジニルオクチルオキシド、ジ  
メチルアルミニウム-N-エチル-4-ピペリジニルオ  
クチルオキシド、ジエチルアルミニウム-N-メチル-  
4-ピペリジニルエトキシド、ジエチルアルミニウム-  
N-エチル-4-ピペリジニルエトキシド、ジエチルア  
ルミニウム-N-メチル-4-ピペリジニル $n$ -プロボ  
キシド、ジエチルアルミニウム-N-エチル-4-ピペ  
リジニル $n$ -プロボキシド、ジエチルアルミニウム-N-  
メチル-4-ピペリジニル $n$ -ブトキシド、ジエチル  
アルミニウム-N-エチル-4-ピペリジニル $n$ -ブト  
キシド、ジエチルアルミニウム-N-メチル-4-ピペ  
リジニルヘキシルオキシド、ジエチルアルミニウム-N-  
エチル-4-ピペリジニルヘキシルオキシド、ジエチ  
ルアルミニウム-N-メチル-4-ピペリジニルオクチ  
ルオキシド、ジエチルアルミニウム-N-エチル-4-  
ピペリジニルオクチルオキシド、

【0118】ジ $n$ -プロピルアルミニウム-N-メチル-  
4-ピペリジニルエトキシド、ジ $n$ -プロピルアルミ  
ニウム-N-エチル-4-ピペリジニルエトキシド、ジ  
 $n$ -プロピルアルミニウム-N-メチル-4-ピペリジ  
ニル $n$ -プロボキシド、ジ $n$ -プロピルアルミニウム-  
N-エチル-4-ピペリジニル $n$ -プロボキシド、ジ $n$ -  
プロピルアルミニウム-N-メチル-4-ピペリジニ  
ル $n$ -ブトキシド、ジ $n$ -プロピルアルミニウム-N-  
エチル-4-ピペリジニル $n$ -ブトキシド、ジ $n$ -プロ  
ピルアルミニウム-N-メチル-4-ピペリジニルヘキ



ミニウム-1-ピロリジノクチルオキシド、ジオクチルアルミニウム-1-ピロリジンエトキシド、ジオクチルアルミニウム-1-ピロリジン $n$ -プロポキシド、ジオクチルアルミニウム-1-ピロリジン $n$ -ブトキシド、ジオクチルアルミニウム-1-ピロリジンヘキシルオキシド、ジオクチルアルミニウム-1-ピロリジノクチルオキシドなどが挙げられ、中でもジメチルアルミニウム-1-ピロリジンエトキシド、ジエチルアルミニウム-1-ピロリジンエトキシド、ジ $n$ -プロピルアルミニウム-1-ピロリジンエトキシド、ジ $n$ -ブチルアルミニウム-1-ピロリジンエトキシド、ジイソブチルアルミニウム-1-ピロリジンエトキシド、ジヘキシルアルミニウム-1-ピロリジンエトキシド、ジオクチルアルミニウム-1-ピロリジンエトキシドが好ましい。

【0126】ジアルキルアルミニウム-1-ピペリジンアルコキシドの具体例としては、ジメチルアルミニウム-1-ピペリジンエトキシド、ジメチルアルミニウム-1-ピペリジン $n$ -プロポキシド、ジメチルアルミニウム-1-ピペリジン $n$ -ブトキシド、ジメチルアルミニウム-1-ピペリジンヘキシルオキシド、ジメチルアルミニウム-1-ピペリジノクチルオキシド、ジエチルアルミニウム-1-ピペリジンエトキシド、ジエチルアルミニウム-1-ピペリジン $n$ -プロポキシド、

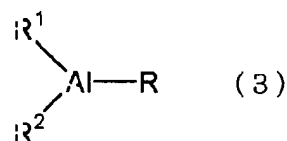
【0127】ジエチルアルミニウム-1-ピペリジン $n$ -ブトキシド、ジエチルアルミニウム-1-ピペリジンヘキシルオキシド、ジエチルアルミニウム-1-ピペリジノクチルオキシド、ジ $n$ -プロピルアルミニウム-1-ピペリジンエトキシド、ジ $n$ -プロピルアルミニウム-1-ピペリジン $n$ -プロポキシド、ジ $n$ -プロピルアルミニウム-1-ピペリジン $n$ -ブトキシド、ジ $n$ -プロピルアルミニウム-1-ピペリジンヘキシルオキシド、ジ $n$ -プロピルアルミニウム-1-ピペリジノクチルオキシド、ジ $n$ -ブチルアルミニウム-1-ピペリジンエトキシド、ジ $n$ -ブチルアルミニウム-1-ピペリジン $n$ -プロポキシド、ジ $n$ -ブチルアルミニウム-1-ピペリジン $n$ -ブトキシド、ジ $n$ -ブチルアルミニウム-1-ピペリジンヘキシルオキシド、ジ $n$ -ブチルアルミニウム-1-ピペリジノクチルオキシド、

【0128】ジイソブチルアルミニウム-1-ピペリジンエトキシド、ジイソブチルアルミニウム-1-ピペリジン $n$ -プロポキシド、ジイソブチルアルミニウム-1-ピペリジン $n$ -ブトキシド、ジイソブチルアルミニウム-1-ピペリジンヘキシルオキシド、ジイソブチルアルミニウム-1-ピペリジノクチルオキシド、ジヘキシルアルミニウム-1-ピペリジンエトキシド、ジヘキシルアルミニウム-1-ピペリジン $n$ -プロポキシド、ジヘキシルアルミニウム-1-ピペリジン $n$ -ブトキシド、ジヘキシルアルミニウム-1-ピペリジンヘキシルオキシド、ジヘキシルアルミニウム-1-ピペリジノクチルオキシド、ジオクチルアルミニウム-1-ピペリ

ジンエトキシド、ジオクチルアルミニウム-1-ピペリジン $n$ -プロポキシド、ジオクチルアルミニウム-1-ピペリジン $n$ -ブトキシド、ジオクチルアルミニウム-1-ピペリジンヘキシルオキシド、ジオクチルアルミニウム-1-ピペリジノクチルオキシドなどが挙げられる。

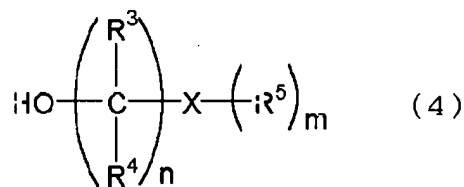
【0129】これら成分(B)は、以下の一般式(3)で示されるトリアルキルアルミニウム

【化6】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は一般式(1)の場合と同じであり、 $R$ は $R^1$ 、 $R^2$ と同一であっても異なってもよく、炭素原子数1~18のアルキル基を表わす。)と以下の一般式(4)で示される官能基含有アルコール

【化7】



(式中、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $X$ 、 $n$ 、 $m$ は一般式(1)の場合と同じ意味を表わす。)を反応させることによって容易に得られる。

【0130】すなわち、一般式(3)の $-R$ と一般式(4)の $-OH$ の水素が反応して炭化水素 $RH$ となって抜けることにより成分(B)が生成する。この反応はT. Moleら著、Organaluminium Compounds, 1972年、Elsevier Publishing Companyに詳しく記載されている。例えば、トリ $n$ -ブチルアルミニウムとメトキシエタノールを反応させることにより、ジ $n$ -ブチルアルミニウムメトキシエトキシドが得られる。この反応はペンタン、ヘキサン、ヘプタン、デカン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの不活性炭化水素溶媒中で行なうのが好ましい。

【0131】一般式(3)のトリアルキルアルミニウムおよび一般式(4)の官能基含有アルコールの反応溶媒中の濃度は任意であるが、1mol/L以下が好ましい。一般式(3)のトリアルキルアルミニウムと一般式(4)の官能基含有アルコールとの反応は、両者のモル比1.1:0.9~0.9:1.1、好ましくは1.05:0.95~0.95:1.05で行なう。

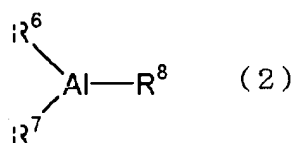
【0132】反応温度は-78℃~溶媒の沸点、好ましくは0℃~溶媒の沸点、さらに好ましくは30℃~溶媒の沸点、反応時間は5分以上、好ましくは30分以上、さらに好ましくは1時間以上である。反応終了後に減圧

下または留去により溶媒を除去してもよいが、溶媒を除去せずに溶液のまま用いることが好ましい。

【0133】成分(B)を接触させずに成分(C)のみを接触させた場合には、水素をエチレンと共存させる重合条件下で、成分(B)および成分(C)を全く接触させない場合に比べて活性および耐環境応力亀裂(ESCR)は向上するものの、耐クリープ性は向上しない。この理由の詳細は不明であるが、本触媒において成分(B)は特定の分子量域に適度な長さまたは数の長鎖分岐を導入する働きを持つため、あるいはゲル透過クロマトグラフ(GPC)では検出が困難な極少量の超高分子量成分を作る働きを持つためと考えられる。

【0134】〔成分(C): トリアルキルアルミニウム〕本発明で用いる成分(C)のトリアルキルアルミニウムは、一般式(2)

【化8】



(式中、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ は同一であっても異なってもよく、炭素原子数1~18のアルキル基を表わす。)で示されるトリアルキルアルミニウムである。 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ の具体例としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、*n*-ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシルなどが挙げられる。

【0135】トリアルキルアルミニウムの具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ*n*-プロピルアルミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどが挙げられ、中でもトリ*n*-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウムが好ましい。

【0136】成分(C)を接触させずに成分(B)のみを接触させた場合には、成分(B)および成分(C)を全く接触させない場合に比べ、重合活性が大きく低下し、水素をエチレンと共存させる重合条件下で、耐クリープ性は向上するものの、ESCRは向上しない。この理由の詳細は不明であるが、成分(C)は本触媒において、 $\alpha$ -オレフィンとの共重合による短鎖分岐の分布を変える働きを持つためと考えられる。

【0137】〔触媒〕本発明では、焼成し活性化した後、成分(A)の固体クロム触媒成分を、成分(B)のジアルキルアルミニウム官能基含有アルコキシドおよび成分(C)のトリアルキルアルミニウムと接触させた触媒によりエチレン系重合体を製造する。成分(B)および成分(C)の接触は、(a)成分(A)、成分(B)および成分(C)を別々に重合反応器中に導入し、エチ

レンの存在下または非存在下、重合反応器内で接触を行なう方法、(b)成分(A)および成分(B)を予め接触させ、該接触物と成分(C)を別々に重合反応器中に導入し、エチレンの存在下または非存在下、重合反応器内で接触を行なう方法、(c)成分(A)および成分(C)を予め接触させ、該接触物と成分(B)を別々に重合反応器中に導入し、エチレンの存在下または非存在下、重合反応器内で接触を行なう方法、(d)成分(A)、成分(B)および成分(C)を予め接触させ、該接触物をエチレンの存在下または非存在下、重合反応器中に導入する方法などいずれの方法でもよいが、これらの中でも(d)の方法が好ましい。

【0138】さらに(d)の方法としては、(d-1)成分(A)、成分(B)および成分(C)を不活性化炭化水素溶媒中で接触させ、そのままエチレンの存在下または非存在下、重合反応器中に導入する方法、(d-2)成分(A)、成分(B)および成分(C)を不活性化炭化水素溶媒中で接触させ、さらに溶媒を除去して乾燥した触媒とした後、エチレンの存在下または非存在下、重合反応器中に導入する方法などいずれでもよいが、(d-2)の方法が好ましい。

【0139】さらに(d-2)の方法としては、(d-2-1)不活性化炭化水素溶媒中で成分(A)に成分(B)を接触させた後、次に成分(C)を接触させ、さらに溶媒を除去し乾燥した触媒とした後、エチレンの存在下または非存在下、重合反応器中に導入する方法、(d-2-2)不活性化炭化水素溶媒中で成分(A)に成分(C)を接触させた後、次に成分(B)を接触させ、さらに溶媒を除去して乾燥した触媒とした後、エチレンの存在下または非存在下、重合反応器中に導入する方法、(d-2-3)不活性化炭化水素溶媒中で成分(A)に成分(B)と成分(C)の混合物を接触させ、さらに溶媒を除去して乾燥した触媒とした後、エチレンの存在下または非存在下、重合反応器中に導入する方法などいずれでもよいが、(d-2-1)の方法が好ましい。

【0140】接触させる成分(B)および成分(C)の量的関係は、下記(1)ないし(3)の条件を全て満たす範囲内である。

(1)クロム原子に対するモル比が0.1~5、好ましくは0.2~4、さらに好ましくは0.3~3、

(2)クロム原子に対する成分(B)および成分(C)の合計モル比が0.2~6、好ましくは0.4~5、さらに好ましくは0.6~4、

(3)成分(B)と成分(C)のモル比が0.1~10、好ましくは0.2~5、さらに好ましくは0.3~3。

【0141】成分(B)および成分(C)の量的関係が上記の範囲内にある場合、エチレン重合活性は成分(B)および成分(C)を接触しない場合より向上する。また、水素をエチレンと共存させる重合条件下では耐クリープ性およびESCRが大きく向上する。上記の

範囲未満では水素をエチレンと共存させる重合条件下でも成分(B)および成分(C)を接触した効果が現われず、エチレン重合活性、耐クリープ性およびESCRは向上せず成分(B)および成分(C)を接触しない場合と変わらない。また、上記の範囲を超えると、成分

(B)および成分(C)を全く接触させない場合に比べ、耐クリープ性およびESCRは向上するものの、エチレン重合活性が大幅に低下する。この活性低下の理由の詳細は不明であるが、過剰の成分(B)がクロム活性点と結合してエチレン重合反応を阻害しているためと考えられる。

【0142】成分(B)および成分(C)を成分(A)に接触させる方法としては、焼成活性化後の成分(A)とプロパン、n-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、イソペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの不活性炭化水素溶媒を混合してスラリー状態とし、これに成分(B)および成分(C)、好ましくははじめに成分(B)、次に成分(C)を添加するのが好ましい。成分(B)および成分(C)は溶媒で希釈されていなくてもよいし、プロパン、n-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、イソペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの不活性炭化水素溶媒で希釈されていてもよいが、上記不活性炭化水素溶媒で希釈されているものが好ましい。

【0143】焼成活性化後の成分(A) 1g当たりの溶媒量は任意の量を用いることができるが、少なくともスラリー状態で攪拌が行えるような量であることが好ましい。接触温度は0~150℃、好ましくは10~100℃、さらに好ましくは20~80℃、接触時間は5分~8時間、好ましくは30分~6時間、さらに好ましくは1~4時間である。はじめに成分(B)、次に成分(C)を添加する場合の各段階も同様の条件が好ましい。成分(B)および成分(C)は焼成活性化後に少なくとも一部が6価となった成分(A)のクロム原子と反応し、低原子価のクロム原子に還元される。これは焼成活性化後の成分(A)が6価のクロム原子特有のオレンジ色であるのに対して、成分(B)および成分(C)の接触後は緑色もしくは青緑色になることから容易に確認できる(3価または2価のクロム原子に還元されたものと推定される。)

【0144】成分(B)および成分(C)の成分(A)への接触後、溶媒を減圧下で除去またはろ過によって分離することにより乾燥し、触媒を自由流動性の粉末として溶媒と分離することが好ましい。溶媒と分離しないで長時間保管していると、成分(B)および成分(C)を全く接触させない場合に比べ、耐クリープ性およびESCRは成分(B)および成分(C)を接触させた場合と同等に向上するが、経時劣化によりエチレン重合活性が

大幅に低下してしまう問題を生ずる。この理由の詳細も不明であるが、溶媒中では成分(A)のクロム活性点と成分(B)および成分(C)との反応が進行し続け、エチレン重合反応を阻害するような構造に変化するものと考えられる。従って、接触が終了したら速やかに溶媒を分離する必要がある。接触終了後、溶媒を分離し乾燥するのに要する時間は、接触時間の3倍以内、好ましくは2倍以内、さらに好ましくは1倍以内が好ましい。乾燥終了後の触媒はさらさらの自由流動性(free flowing)であることが好ましい。乾燥の目安としては、溶媒の残存質量が、触媒の細孔体積に溶媒の密度を掛けて得られた質量の1/10以下、好ましくは1/30、さらに好ましくは1/100以下になっていることが好ましい。

【0145】上記の触媒を用いて本発明のエチレン系重合体の製造を実施するに際しては、スラリー重合、溶液重合のような液相重合法あるいは気相重合法などが採用できる。液相重合法は通常炭化水素溶媒中で実施される。炭化水素溶媒としてはプロパン、n-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、イソペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの不活性炭化水素の単独または混合物が用いられる。

【0146】気相重合法は、不活性ガス共存下にて、流動床、攪拌床等の通常知られる重合法を採用でき、場合により重合熱除去の媒体を共存させる、いわゆるコンデンシングモードを採用することもできる。液相または気相重合法における重合温度は、一般的には0~300℃であり、実用的には20~200℃、好ましくは50~180℃、さらに好ましくは70~150℃である。反応器中の触媒濃度およびエチレン濃度は重合を進行させるのに十分な任意の濃度でよい。

【0147】本発明において、目的とする耐クリープ性およびESCRに優れたエチレン系重合体、特にブロー成形製品に適し、なかんずく大型ブロー成形製品に適したエチレン系重合体を製造するためには、水素をエチレンと共存させて重合を行なうことが必須である。水素は一般的には分子量を調節するためのいわゆる連鎖移動剤としての働きを有するが、本発明においては耐クリープ性およびESCRをそれぞれ向上させる働きも有し、このことは本発明の最も重要なポイントの一つである。水素が耐クリープ性およびESCRを向上させる効果を有することを明確に示した従来技術例は見当たらない。

【0148】水素の共存により、効果が得られる理由の詳細は不明であるが、本触媒によるエチレン重合において、特定の分子量域に適度な長さまたは数の長鎖分岐を導入する働きを有するため、あるいは $\alpha$ -オレフィンとの共重合による短鎖分岐の分布を変える働きを有するためと考えられる。

【0149】重合反応器中の水素濃度は、液相重合法の場合にはその液相中の濃度(%) (Hcと略記する。)

と液相中のエチレン濃度 (ETc と略記する。) とが、下記式:

【数5】  $1.0 \times 10^{-6} \leq Hc/ETc \leq 1.0 \times 10^{-2}$ 、好ましくは

$3.0 \times 10^{-6} \leq Hc/ETc \leq 8.0 \times 10^{-3}$ 、さらに好ましくは

$5.0 \times 10^{-6} \leq Hc/ETc \leq 5.0 \times 10^{-3}$

の関係を満たす条件で重合を行なう。

【0150】また、気相重合法の場合には重合反応器中の水素分圧 (MPa) (Hp と略記する。) と重合反応器中のエチレン分圧 (MPa) (ETp と略記する。) とが、下記式:

【数6】  $1.0 \times 10^{-4} \leq Hp/ETp \leq 1.0$ 、好ましくは  $3.0 \times 10^{-4} \leq Hp/ETp \leq 8.0 \times 10^{-1}$ 、さらに好ましくは

$5.0 \times 10^{-4} \leq Hp/ETp \leq 5.0 \times 10^{-1}$

の関係を満たす条件で重合を行なう。

【0151】エチレンと共存させる水素とエチレンの濃度比または分圧比は、水素とエチレンの分圧比を変えることによって容易に調整することができる。前述したように水素は連鎖移動剤としての働きも有するので Hc/ETc または Hp/ETp を変えた場合、同一 HLMFR の製品を得るためには重合温度をも変えなければならない。すなわち、Hc/ETc または Hp/ETp を上げた場合には重合温度を下げ、Hc/ETc または Hp/ETp を下げた場合には重合温度を上げなければならない。

【0152】Hc/ETc または Hp/ETp の値が上記の範囲未満の場合、得られるエチレン系重合体は同一 HLMFR において耐クリープ性および ESCR は水素を共存させない場合と変わらず向上の効果が現われない。また、Hc/ETc または Hp/ETp の値が上記の範囲を超える場合は、得られるエチレン系重合体は同一 HLMFR においてエチレン重合活性が大幅に低下してしまう。

【0153】本発明の触媒を用いてエチレン重合を行なうと、エチレンから  $\alpha$ -オレフィンが副生し、さらにこの  $\alpha$ -オレフィンがエチレンと共重合するため、エチレンモノマーだけからエチレンと  $\alpha$ -オレフィンの共重合体を得ることができる。 $\alpha$ -オレフィンが副生するメカニズムは不明であるが、成分 (C) を接触させない場合は副生が起こらないので、トリアルキルアルミニウム化合物により成分 (A) の一部のクロム活性点が  $\alpha$ -オレフィン副生の活性点に変換されていると考えられる。副生する  $\alpha$ -オレフィンの種類としては 1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどであり、特に 1-ヘキセンの量が多い。従って、エチレンだけから得られるエチレン系重合体にはエチル分岐、n-ブチル分岐、n-ヘキシル分岐などの短鎖分岐、特に n-ブチル分岐が見られる。成分 (A) のクロム原子に対する成分 (C) のモル

比が高くなるにつれて得られるエチレン系重合体の密度は低下する傾向にあり、このモル比が高くなるにつれて  $\alpha$ -オレフィンが副生する量が増えることがわかる。しかし副生する  $\alpha$ -オレフィンだけでは所望する密度のエチレン系重合体を得られない場合には、必要に応じてプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンなどの  $\alpha$ -オレフィンを単独または2種類以上重合反応器に導入して共重合させることもできる。

【0154】得られるエチレン系重合体中の  $\alpha$ -オレフィン含量は 15 mol % 以下、好ましくは 10 mol % 以下が望ましい。本発明では、エチレン系重合体として、HLMFR が 0.1~1000 g/10 分、好ましくは 0.5~500 g/10 分、密度が 0.900~0.980 g/cm<sup>3</sup>、好ましくは 0.920~0.970 g/cm<sup>3</sup> のものが得られるが、耐クリープ性および ESCR のバランスに優れるので特にブロー成形製品、なかんずく大型ブロー成形製品で大きな効果を発揮する。ブロー成形製品用のエチレン系重合体の HLMFR は 1~100 g/10 分、特に大型ブロー成形製品用のエチレン系重合体は 1~15 g/10 分である。ブロー成形製品用のエチレン系重合体は密度が 0.935~0.955 g/cm<sup>3</sup>、特に大型ブロー成形製品用のエチレン系重合体の密度は 0.940~0.950 g/cm<sup>3</sup> である。

【0155】さらに、重合方法としては、重合反応器を一つ用いてエチレン系重合体を製造する単段重合だけでなく、分子量分布を広げるために少なくとも二つの重合反応器を連結させて多段重合を行なうこともできる。多段重合の場合、二つの重合反応器を連結させ、第一段の重合反応器で重合して得られた反応混合物を続いて第二段の重合反応器に連続して供給する二段重合が好ましい。第一段の重合反応器より第二段の重合反応器への移送は連結管を通して差圧により第二段重合反応器からの重合反応混合物を連続的に排出することにより行なわれる。

【0156】水素濃度および/または重合温度を調節することにより、第一段重合反応器で高分子量成分、第二段重合反応器で低分子量成分を、または第一段重合反応器で低分子量成分、第二段重合反応器で高分子量成分をそれぞれ製造するいずれの方法でもよいが、生産性の面から第一段重合反応器で高分子量成分、第二段重合反応器で低分子量成分を製造する方法が、第一段から第二段への移行にあたり中間の水素のフラッシュタンクを必要としないため好ましい。

【0157】第一段においては、エチレン単独または必要に応じて  $\alpha$ -オレフィンとの共重合を、水素濃度のエチレン濃度に対する質量比または分圧比 (Hc/ETc または Hp/ETp) で分子量を調節しながら、また  $\alpha$ -オレフィン濃度のエチレン濃度に対する質量比または分圧比で密度を調節しながら重合反応を行なう。



【0158】第二段においても、第一段から流れ込む反応混合物中の水素および／または必要に応じて第二段で供給した水素濃度のエチレン濃度に対する質量比または分圧比 ( $H_c/E T_c$  または  $H_p/E T_p$ ) により分子量を調節しながら、また第一段から流れ込む反応混合物中の $\alpha$ -オレフィンおよび／または必要に応じて第二段で供給した $\alpha$ -オレフィン濃度のエチレン濃度に対する質量比または分圧比により密度を調節しながら重合反応を行なう。第一段から流れ込む触媒により二段目で引き続き重合反応を行なうだけでなく、第二段で新たに触媒および／または有機アルミニウム化合物のような有機金属化合物を供給してもよい。

【0159】二段重合によって製造する場合の高分子量成分と低分子量成分の比率としては、高分子量成分が10～90質量部、低分子量成分が90～10質量部、好ましくは高分子量成分が20～80質量部、低分子量成分が80～20質量部、さらに好ましくは高分子量成分が30～70質量部、低分子量成分が70～30質量部である。また、高分子量成分のHLMFRは、0.01～100g/10分、好ましくは0.01～50g/10分、低分子量成分のMFRは、10～1000g/10分、好ましくは10～500g/10分である。

【0160】二段重合で得られるエチレン系重合体のHLMFRは、0.1～1000g/10分、好ましくは0.5～500g/10分であるが、ブロー成形製品用樹脂としては1～100g/10分、特に大型ブロー成形製品用樹脂としては1～15g/10分である。二段重合で得られるエチレン系重合体の密度は、0.900～0.980g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.920～0.970g/cm<sup>3</sup>であるが、ブロー成形製品用樹脂としては0.935～0.955g/cm<sup>3</sup>、特に大型ブロー成形製品用樹脂としては0.940～0.950g/cm<sup>3</sup>である。得られたエチレン系重合体は混練することが好ましい。混練は単軸または二軸の押出機または連続式混練機を用いて行なわれる。

【0161】

【実施例】以下に実施例および比較例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例および比較例において使用した測定方法は以下の通りである。

【0162】a) 液相中の水素およびエチレン濃度の定量：液相重合法の場合の液相中の水素濃度およびエチレン濃度はJIS K 2301 (1992年版) に従い、触媒を導入しない状態で予め各実施例、比較例条件の重合温度、水素分圧、エチレン分圧での水素濃度およびエチレン濃度をガスクロマトグラフ法で分析し定量した。オートクレーブまたは反応器内の溶液を少量抜き出して気化させ、島津製作所製ガスクロマトグラフGC-14Aを用い、前記JISの10頁、表2、カラム組合せBの分析条件にて、熱伝導度検出器のより水素濃度およびエチレン濃度を定量した。

【0163】b) 物性測定のためのポリマー前処理：東洋精機製作所(株)製プラストグラフ(ラボプラストミルME25；ローラー形状はR608型)を用い、添加剤としてチバガイギー社製イルガノックスB225を0.2%添加し、窒素雰囲気下190℃で7分間混練した。

c) メルトフローレート(HLMFR)：JIS K-7210 (1996年版)の表1、条件7に従い、温度190℃、荷重211Nにおける測定値をHLMFRとして示した。

d) 密度：JIS K-7112 (1996年版) に従い測定した。

【0164】e) 分子量分布( $M_w/M_n$ )：生成エチレン系重合体について下記の条件でゲル透過クロマトグラフ(GPC)を行ない、数平均分子量( $M_n$ )および質量平均分子量( $M_w$ )を求めた。

〔ゲル透過クロマトグラフ測定条件〕

装置：WATERS 150Cモデル、

カラム：Shodex-HT806M、

溶媒：1, 2, 4-トリクロロベンゼン、

温度：135℃、

単分散ポリスチレンフラクションを用いてユニバーサル評定。 $M_w$ の $M_n$ に対する比率( $M_w/M_n$ )で示される分子量分布( $M_w/M_n$ が大きいほど分子量分布が広い)については、「サイズ排除クロマトグラフィー(高分子の高速液体クロマトグラフィー)」(森定雄著、共立出版、96頁)に記載された分子量と検出器感度の式にn-アルカンおよび $M_w/M_n \leq 1.2$ の分別直鎖ポリエチレンのデータを当てはめて、次式で示される分子量Mの感度を求め、サンプル実測値の補正を行なった。

【数7】分子量Mの感度 =  $a + b/M$

(a、bは定数で、 $a=1.032$ 、 $b=189.2$ )

【0165】f) 耐クリープ性：JIS K-6774 (1996年版)に従って全周ノッチ式引張クリープ測定(短期試験)を行ない、応力60kg/cm<sup>2</sup>における破断時間を耐クリープ性の値とした。

g) 耐環境応力亀裂(ESCR)：JIS K-6760 (1996年版)に従って測定したBTL法によるF50値をESCR(hr)の値とした。

【0166】実施例1

(1) 固体クロム触媒成分(A)の調製

500mLのビーカーに富士シリシア社製CARiACT P-6グレードのシリカ(比表面積450m<sup>2</sup>/g、細孔体積1.3cm<sup>3</sup>/g、平均粒径40μm)20gを入れ、純水50mLを加えてスラリーとした。無水三酸化クロム(和光純薬製)0.40gを10mLの純水に溶解した溶液を攪拌しながらこれに加え、室温で1時間攪拌した。デカンテーションにより水を除き、110℃の定温乾燥器で12時間乾燥し、水分を飛ばした。得られた粉末15gを多孔板目皿付き、管径3cmの石英ガラス管に入れ、円筒状焼成用電気炉にセットし、1.0L/

分の流速でモレキュラーシーブスを通した空気にて流動化させ、600℃で18時間焼成活性化を行なった。6価のクロム原子を含有することを示すオレンジ色のクロム触媒が得られた。元素分析の結果クロム原子担持量は1.01%であった。Fisons Instruments S. p. A. 社製 Sorptomatic SO 1990を用いて、真空下で200℃、1時間前処理を行なってから窒素吸着によるBET法(S. J. Greggら著, Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd Edition, 42頁, Academic Press, 1982年)で比表面積を測定したところ、440 m<sup>2</sup>/gであった。

【0167】(2)成分(B)(ジアルキルアルミニウム官能基含有アルコキシド)の合成  
 予め窒素置換した100 mLのフラスコに、蒸留精製したヘキサン48 mLおよび東ソー・アクゾ社製トリn-ブチルアルミニウム1.22 mL (5 mmol)を入れ溶解させた。この溶液に和光純薬製メトキシエタノール0.39 mL (5 mmol)をゆっくり滴下した。滴下終了後、加熱してヘキサンを還流させ、2時間反応させた。反応終了後、0.1 mol/Lのジn-ブチルアルミニウムメトキシエトキシドのヘキサン溶液としてこのまま用いた。

【0168】(3)触媒の調製  
 予め窒素置換した100 mLのフラスコに、上記(1)で得られた成分(A)2 gを入れ、蒸留精製したヘキサン30 mLを加えスラリーとした。上記(2)で得られた成分(B)の溶液を3.9 mL (Al/Crモル比=1)添加し、40℃で1時間攪拌した。次に成分(C)として東ソー・アクゾ社製トリn-ブチルアルミニウムの0.1 mol/Lのヘキサン溶液を3.9 mL (Al/Crモル比=1)添加し、さらに40℃で1時間攪拌した。攪拌終了後直ちに減圧下で30分かけて溶媒を除去し、さらさらの自由流動性(free flowing)の触媒を得た。触媒は6価のクロムが還元され緑色を示した。

【0169】(4)重合  
 充分に窒素置換した1.5 Lのオートクレーブに上記(3)で得られた触媒50 mgおよびイソブタン0.7 Lを仕込み、内温を102℃まで昇温した。水素を0.1 MPa導入した後、1-ヘキセン4 gをエチレンで加圧導入し、エチレン分圧を1.4 MPa (Hc/ETc=8.4×10<sup>-4</sup>)となるように保ちながら、102℃で1時間重合を行なった。ついで内容ガスを系外に放出することにより重合を終結した。その結果、170 gのポリエチレンが得られた。触媒1 g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は3400 g/g・hrであった。物性(HLMFR、密度、分子量(Mn、Mw)、分子量分布(Mw/Mn)、耐クリープ性(破断時間)、ESCR)の測定結果を表1に示す。

#### 【0170】実施例2

(1)成分(B)(ジアルキルアルミニウム官能基含有アルコキシド)の合成  
 予め窒素置換した100 mLのフ

ラスコに、蒸留精製したヘキサン48 mLおよび東ソー・アクゾ社製トリn-ブチルアルミニウム1.22 mL (5 mmol)を入れ、溶解させた。この溶液に和光純薬製テトラヒドロフルフリルアルコール0.48 mL (5 mmol)をゆっくり滴下した。滴下終了後、加熱してヘキサンを還流させ、2時間反応させた。反応終了後、0.1 mol/Lのジn-ブチルアルミニウム-2-テトラヒドロフラニルメトキシドのヘキサン溶液としてこのまま用いた。

【0171】(2)触媒の調製および重合  
 ジn-ブチルアルミニウムメトキシエトキシドの代わりに、成分(B)として上記(1)で合成したジn-ブチルアルミニウム-2-テトラヒドロフラニルメトキシドの0.1 mol/Lのヘキサン溶液を3.9 mL (Al/Crモル比=1)添加した以外は全て実施例1(3)と同様に触媒を調製し、実施例1(4)と同様に重合を行なった。その結果、155 gのポリエチレンが得られた。触媒1 g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は3100 g/g・hrであった。物性測定結果を表1に示す。

#### 【0172】実施例3

(1)成分(B)(ジアルキルアルミニウム官能基含有アルコキシドの合成)  
 予め窒素置換した100 mLのフラスコに、蒸留精製したヘキサン48 mLおよび東ソー・アクゾ社製トリn-ブチルアルミニウム1.22 mL (5 mmol)を入れ溶解させた。この溶液に和光純薬製ジメチルアミノエタノール0.50 mL (5 mmol)をゆっくり滴下した。滴下終了後、加熱してヘキサンを還流させ、2時間反応させた。反応終了後、0.1 mol/Lのジn-ブチルアルミニウムジメチルアミノエトキシドのヘキサン溶液としてこのまま用いた。

【0173】(2)触媒の調製および重合  
 ジn-ブチルアルミニウムメトキシエトキシドの代わりに、成分(B)として上記(1)で合成したジn-ブチルアルミニウムジメチルアミノエトキシドの0.1 mol/Lのヘキサン溶液を3.9 mL (Al/Crモル比=1)添加した以外は全て実施例1(3)と同様に触媒を調製し、実施例1(4)と同様に重合を行なった。その結果、160 gのポリエチレンが得られた。触媒1 g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は3200 g/g・hrであった。物性測定結果を表1に示す。

#### 【0174】実施例4

(1)成分(B)の合成  
 予め窒素置換した100 mLのフラスコに、蒸留精製したヘキサン48 mLおよび東ソー・アクゾ社製トリn-ブチルアルミニウム1.22 mL (5 mmol)を入れ、溶解させた。この溶液に東京化成製1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン0.59 mL (5 mmol)をゆっくり滴下した。滴下終了後、加熱してヘキサンを還流させ、2時間反応させた。反応終了後、0.1 mol/Lのジn-ブチルアルミニウム-1-ピロリジンエトキシドのヘ

キサン溶液としてこのまま用いた。

【0175】(2) 触媒の調製および重合

ジ $n$ -ブチルアルミニウムメトキシエトキシドの代わりに、成分(B)として上記(1)で合成したジ $n$ -ブチルアルミニウム-1-ピロリジンエトキシドの0.1mol/Lのヘキサン溶液を3.9ml (Al/Crモル比=1)添加した以外は全て実施例1(3)と同様に触媒を調製し、実施例1(4)と同様に重合を行なった。その結果、165gのポリエチレンが得られた。触媒1g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は3300g/g・hrであった。物性測定結果を表1に示す。

【0176】実施例5

トリ $n$ -ブチルアルミニウムの代わりに、成分(C) (トリアルキルアルミニウム)として東ソー・アクゾ社製トリエチルアルミニウムの0.1mol/Lのヘキサン溶液を3.9ml (Al/Crモル比=1)添加した以外は全て実施例1(3)と同様に触媒を調製し、実施例1(4)と同様に重合を行なった。その結果、165gのポリエチレンが得られた。触媒1g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は3300g/g・hrであった。物性測定結果を表1に示す。

【0177】実施例6

トリ $n$ -ブチルアルミニウムの代わりに、成分(C) (として東ソー・アクゾ社製トリイソブチルアルミニウムの0.1mol/Lのヘキサン溶液を3.9ml (Al/Crモル比=1)添加した以外は全て実施例1(3)と同様に触媒を調製し、実施例1(4)と同様に重合を行なった。その結果、170gのポリエチレンが得られた。触媒1g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は3400g/g・hrであった。物性測定結果を表1に示す。

【0178】実施例7

トリ $n$ -ブチルアルミニウムの代わりに、成分(C) (トリアルキルアルミニウム)として東ソー・アクゾ社製トリヘキシルアルミニウムの0.1mol/Lのヘキサン溶液を3.9ml (Al/Crモル比=1)添加した以外は全て実施例1(3)と同様に触媒を調製し、実施例1(4)と同様に重合を行なった。その結果、160gのポリエチレンが得られた。触媒1g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は3200g/g・hrであった。物性測定結果を表1に示す。

【0179】実施例8

実施例1(1)において成分(A)の焼成活性化の温度を500℃に変え(実施例1(1)と同様に窒素吸着によるBET法で比表面積を測定すると450m<sup>2</sup>/gであった。)、この成分(A)を用いた以外は全て実施例1(3)と同様に触媒を調製し、水素導入量を0.3MPa、1-ヘキセン導入量を2.5g、重合温度を105℃にそれぞれ変えた以外は全て実施例1(4)と同様に重合を行なった(Hc/ETc=2.7×10<sup>-3</sup>)。その結果、140gのポリエチレンが得られた。触媒1g当

り、重合時間1時間当たりの重合活性は2800g/g・hrであった。物性測定結果を表1に示す。

【0180】実施例9

実施例1(1)において成分(A)の焼成活性化の温度を700℃に変え(実施例1(1)と同様に窒素吸着によるBET法で比表面積を測定すると440m<sup>2</sup>/gであった。)、この成分(A)を用いた以外は全て実施例1(3)と同様に触媒を調製し、重合温度を95℃に変えた以外は全て実施例1(4)と同様に重合を行なった(Hc/ETc=7.6×10<sup>-4</sup>)。その結果、150gのポリエチレンが得られた。触媒1g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は3000g/g・hrであった。物性測定結果を表1に示す。

【0181】実施例10

成分(B)としてジ $n$ -ブチルアルミニウムメトキシエトキシドの0.1mol/Lのヘキサン溶液の添加量を7.8ml (Al/Crモル比=2)に変えた以外は全て実施例1(3)と同様に触媒を調製し、重合温度を100℃、1-ヘキセンの導入量を6gにそれぞれ変えた以外は全て実施例1(4)と同様に重合を行なった(Hc/ETc=8.1×10<sup>-4</sup>)。その結果、140gのポリエチレンが得られた。触媒1g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は2800g/g・hrであった。物性測定結果を表1に示す。

【0182】実施例11

成分(C)としてトリ $n$ -ブチルアルミニウムの0.1mol/Lのヘキサン溶液の添加量を7.8ml (Al/Crモル比=2)に変えた以外は全て実施例1(3)と同様に触媒を調製し、1-ヘキセンの導入量を0.2g、重合温度を105℃に変えた以外は全て実施例1(4)と同様に重合を行なった(Hc/ETc=8.9×10<sup>-4</sup>)。その結果、190gのポリエチレンが得られた。触媒1g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は3800g/g・hrであった。物性測定結果を表1に示す。

【0183】実施例12

成分(B)としてジ $n$ -ブチルアルミニウムメトキシエトキシドの0.1mol/Lのヘキサン溶液の添加量を7.8ml (Al/Crモル比=2)に変え、さらに成分(C)としてトリ $n$ -ブチルアルミニウムの0.1mol/Lのヘキサン溶液の添加量を7.8ml (Al/Crモル比=2)に変えた以外は全て実施例1(3)と同様に触媒を調製し、重合温度を105℃、1-ヘキセンの導入量を1gにそれぞれ変えた以外は全て実施例1(4)と同様に重合を行なった(Hc/ETc=8.9×10<sup>-4</sup>)。その結果、135gのポリエチレンが得られた。触媒1g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は2700g/g・hrであった。物性測定結果を表1に示す。

【0184】実施例13

実施例1(3)の触媒を用い、水素導入量を0.3MPa、1-ヘキセン導入量を6g、重合温度を98℃にそれぞれ変えた以外は全て実施例1(4)と同様に重合を行なった( $H_c/E_{Tc}=7.9 \times 10^{-4}$ )。その結果、150gのポリエチレンが得られた。触媒1g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は3000g/g・hrであった。物性測定結果を表1に示す。

#### 【0185】実施例14

##### (1) 成分(A)の調製

W. R. Grace社から購入したHA30W触媒(クロム担持量=1.0%、比表面積500m<sup>2</sup>/g、細孔体積1.5cm<sup>3</sup>/g、平均粒径70μm)を実施例1(1)と同様に600℃で18時間焼成活性化を行なった。元素分析を行なうとクロム原子担持量は0.99%であった。実施例1(1)と同様に窒素吸着によるBET法で比表面積を測定すると、420m<sup>2</sup>/gであった。

##### 【0186】(2) 触媒の調製

実施例1(3)において、成分(A)として上記(1)で得られた触媒を用い、成分(B)としてジ $n$ -ブチルアルミニウムメトキシエトキシドの0.1mol/Lのヘキサン溶液を3.8mL(A1/Crモル比=1)、成分(C)としてトリ $n$ -ブチルアルミニウムの0.1mol/Lのヘキサン溶液を3.8mL(A1/Crモル比=1)それぞれ添加した以外は全く同様に触媒を調製した。触媒は6価のクロムが還元され緑色を示した。

##### 【0187】(3) 重合

上記(2)で得られた触媒を用いた以外は全て実施例1(4)と同様に重合を行なった。その結果、165gのポリエチレンが得られた。触媒1g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は3300g/g・hrであった。物性測定結果を表1に示す。

##### 【0188】実施例15: 気相重合

G. Mabilonら著, Eur. Polym. J., Volume 21, 245頁, 1985年に記載されている流動床反応器と同様の垂直振動型反応器(容量150cm<sup>3</sup>、直径50mm、振動速度420回/分(7Hz)、振動距離6cm)を作成し気相重合を行なった。予め窒素置換した反応器に、実施例1(3)で得た触媒20mgを窒素雰囲気下でアンブルに封入したものを入れ、104℃まで加熱してから0.017MPaの水素を導入した後、1-ヘキセン3gを1.4MPaのエチレンで加圧導入し、振動を開始しアンブルを割ることによって重合を開始した。反応器内のエチレン分圧を1.4MPaに維持するように、フレキシブル継ぎ手を経由して必要に応じてエチレンを送給した( $H_p/E_{Tp}=1.2 \times 10^{-2}$ )。105℃で15分間、重合を行なった後エチレン送給を中止し、反応器を室温まで冷却し、ガス抜きし、内容物を取り出した。その結果、16gのポリエチレンが得られた。触媒1g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は3200g/g・hrであった。物性測定結果を表1に示す。

##### 【0189】実施例16: 二段重合

内容積200Lの第一段反応器にイソブタンを120L/hr、実施例1(3)で得られた触媒を5g/hrの速度で連続的に供給し、反応器内容物を所要速度で排出しながら、101℃において液相中の水素濃度のエチレン濃度に対する質量比( $H_c/E_{Tc}$ )を $8.3 \times 10^{-4}$ 、液相中の1-ヘキセン濃度のエチレン濃度に対する質量比を0.13に保つようにエチレン、水素、1-ヘキセンを供給し、全圧4.1MPa、平均滞留時間0.9hrの条件で、液充填の状態連続的に第一段重合を行なった。生成した共重合体を含むイソブタンのスラリーをそのまま内容積400Lの第二段反応器に全量、内径50mmの連結管を通して導入し、触媒を追加することなく、103℃においてイソブタン(55L/hr)、エチレンおよび水素( $H_c/E_{Tc}=8.5 \times 10^{-4}$ )を供給し、全圧4.1MPa、平均滞留時間1.1hrの条件で第二段重合を行ないポリエチレンを得た。第一段の高分子量成分の比率は48質量部、第二段の低分子量成分の比率は52質量部であった。また第一段目の触媒1g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は3600g/g・hr、第二段目の触媒1g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は3300g/g・hrであった。物性測定結果を表1に示す。

##### 【0190】実施例17

十分に窒素置換した1.5Lのオートクレーブに実施例1(1)で得られた成分(A)50mgおよびイソブタン0.7Lを仕込み、内温を105℃まで昇温した。水素を0.1MPa導入した後、成分(B)としてジ $n$ -ブチルアルミニウムメトキシエトキシドの0.1mol/Lのヘキサン溶液0.19mL(A1/Crモル比=2)、次に成分(C)としてトリ $n$ -ブチルアルミニウムの0.1mol/Lのヘキサン溶液0.19mL(A1/Crモル比=2)をエチレンで加圧導入し、エチレン分圧を1.4MPa( $H_c/E_{Tc}=8.9 \times 10^{-4}$ )となるように保ちながら、105℃で実施例1(4)と同様に重合を行なった。その結果、70gのポリエチレンが得られた。触媒1g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は1400g/g・hrであった。物性測定結果を表1に示す。

##### 【0191】実施例18

実施例1(3)において、成分(B)および成分(C)の添加を終了し40℃、2時間攪拌後、スラリー状態のまま室温で96時間放置してから減圧下で溶媒を除去し、さらさらの自由流動性(free flowing)の触媒を得た。この触媒を用いた以外は、実施例1(4)と同様に重合を行なった。その結果、60gのポリエチレンが得られた。触媒1g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は1200g/g・hrであった。物性測定結果を表1に示す。

##### 【0192】比較例1

成分(B)および成分(C)による処理を全く行わず

に、実施例1(1)の成分(A)のみを50mg用い、1-ヘキセンの導入量を5gに変えた以外は全て実施例1(4)と同様に重合を行なった。その結果、130gのポリエチレンが得られた。触媒1g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は2600g/g・hrであった。物性測定結果を表1に示す。実施例1に比べ活性が低下し、耐クリープ性およびESCRが劣っていた。

#### 【0193】比較例2

成分(C)による処理を全く行なわない以外は実施例1(3)と同様に触媒を調製し、この触媒を50mg用いた以外は全て実施例1(4)と同様に重合を行なった。その結果、85gのポリエチレンが得られた。触媒1g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は1700g/g・hrであった。物性測定結果を表1に示す。実施例1に比べ活性が大幅に低下し、耐クリープ性およびESCRが劣っていた。

#### 【0194】比較例3

成分(B)による処理を全く行なわない以外は実施例1(3)と同様に触媒を調製し、この触媒を50mg用いた以外は全て実施例1(4)と同様に重合を行なった。その結果、240gのポリエチレンが得られた。触媒1g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は4800g/g・hrであった。物性測定結果を表1に示す。実施例1に比べ活性が向上し、比較例1および2に比べESCRが向上するものの、実施例1に比べ耐クリープ性およびESCRが劣っていた。

#### 【0195】比較例4

実施例1(4)において、水素を全く導入せず( $H_c/E_{Tc}=0$ )、重合温度を103℃に変えた以外は全て実施例1(4)と同様に重合を行なった。その結果、175gのポリエチレンが得られた。触媒1g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は3500g/g・hrであった。物性測定結果を表1に示す。実施例1に比べ耐クリープ性およびESCRが劣っていた。

#### 【0196】比較例5

##### (1) 成分(A)の調製

実施例1(1)のP-6グレードのシリカの代わりに、富士シリシア社製P-10グレードのシリカ(比表面積300m<sup>2</sup>/g、細孔体積1.5cm<sup>3</sup>/g、平均粒径40μm)を用いた以外は全て実施例1(1)と同様に成分(A)を調製し、焼成活性化を行なった。元素分析を行なうとクロム原子担持量は0.98%であった。実施例1(1)と同様に窒素吸着によるBET法で比表面積を測定すると、290m<sup>2</sup>/gであった。

##### 【0197】(2) 触媒の調製

実施例1(3)において、成分(A)として上記(1)で得られた触媒を用い、成分(B)としてジn-ブチルアルミニウムメトキシエトキシドの0.1mol/Lのヘキサン溶液を7.5mL(A1/Crモル比=2)、成分(C)としてトリn-ブチルアルミニウムの0.1mol

1/Lのヘキサン溶液を7.5mL(A1/Crモル比=2)それぞれ添加した以外は同様に触媒を調製した。触媒は6価のクロムが還元され緑色を示した。

#### 【0198】(3) 重合

上記(2)で得られた触媒50mgを用い、1-ヘキセンの導入量を0.2g、重合温度を96℃に変えた以外は全て実施例1(4)と同様に重合を行なった( $H_c/E_{Tc}=8.1 \times 10^{-4}$ )。その結果、40gのポリエチレンが得られた。触媒1g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は800g/g・hrであった。物性測定結果を表1に示す。実施例1に比べ、耐クリープ性およびESCRはあまり変わらないものの、活性が激減した。

#### 【0199】比較例6

成分(B)としてジn-ブチルアルミニウムメトキシエトキシドの0.1mol/Lのヘキサン溶液の添加量を0.19mL(A1/Crモル比=0.05)、成分(C)としてトリn-ブチルアルミニウムの0.1mol/Lのヘキサン溶液の添加量を0.19mL(A1/Crモル比=0.05)にそれぞれ変えた以外は全て実施例1(3)と同様に触媒を調製し、重合温度を103℃に変えた以外は全て実施例1(4)と同様に重合を行なった( $H_c/E_{Tc}=8.5 \times 10^{-4}$ )。その結果、135gのポリエチレンが得られた。触媒1g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は2700g/g・hrであった。物性測定結果を表1に示す。実施例1に比べ耐クリープ性およびESCRが劣っていた。

#### 【0200】比較例7

成分(B)としてジn-ブチルアルミニウムメトキシエトキシドの0.1mol/Lのヘキサン溶液の添加量を19.4mL(A1/Crモル比=5)、成分(C)としてトリn-ブチルアルミニウムの0.1mol/Lのヘキサン溶液の添加量を19.4mL(A1/Crモル比=5)にそれぞれ変えた以外は全て実施例1(3)と同様に触媒を調製し、1-ヘキセンの導入量を0.2g、重合温度を90℃に変えた以外は全て実施例1(4)と同様に重合を行なった( $H_c/E_{Tc}=7.0 \times 10^{-4}$ )。その結果、30gのポリエチレンが得られた。触媒1g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は600g/g・hrであった。物性測定結果を表1に示す。実施例1に比べ、耐クリープ性およびESCRはあまり変わらないものの、活性は激減した。

#### 【0201】比較例8

実施例1(3)の触媒50mgを用い、微量水素ボンベにてエチレン分圧1.4MPaの時に $H_c/E_{Tc}=8.1 \times 10^{-7}$ となるように水素を微量導入した以外は全て実施例1(4)と同様に重合を行なった。その結果、175gのポリエチレンが得られた。触媒1g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は3500g/g・hrであった。物性測定結果を表1に示す。実施例1に比べESCRおよび耐衝撃性が劣っていた。

## 【0202】比較例9

実施例1(3)の触媒50mgを用い、水素導入量を1.5MPa ( $H_c/E T c = 1.3 \times 10^{-2}$ )、重合温度を95℃、1-ヘキセン添加量を6gにそれぞれ変えた以外は全て実施例1(4)と同様に重合を行なった。その結果、45gのポリエチレンが得られた。触媒1g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は900g/g・hrであった。物性測定結果を表1に示す。実施例1に比べ、耐クリープ性およびESCRはあまり変わらないものの、活性は激減した。

## 【0203】比較例10

実施例14(1)で焼成活性化したHA30W触媒50mgを用い、1-ヘキセン添加量を5gに変えた以外は、全て実施例1(4)と同様に重合を行なった。その結果、125gのポリエチレンが得られた。触媒1g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は2500g/g・hrであった。物性測定結果を表1に示す。実施例14に比べ活性が低下し、耐クリープ性およびESCRが劣っていた。

## 【0204】比較例11

実施例14(3)で得た成分(A)および成分(B)で処理したHA30W触媒50mgを用い、水素を全く導入せず ( $H_c/E T c = 0$ )、重合温度を103℃に変えた以外は全て実施例1(4)と同様に重合を行なった。その結果、170gのポリエチレンが得られた。触媒1g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は3400g/g・hrであった。物性測定結果を表1に示す。実施例14に比べESCRおよび耐衝撃性が劣っていた。

## 【0205】比較例12

## (1) 成分(A)の調製

W. R. Grace社から購入したフィリップス触媒として9691D触媒(クロム担持量=1.0%、比表面積310m<sup>2</sup>/g、細孔体積1.2cm<sup>3</sup>/g、平均粒径80μm)を実施例1(1)と同様に600℃で18時間焼成活性化を行なった。元素分析を行なうとクロム原子担持量は1.02%であった。実施例1(1)と同様に窒素吸着によるBET法で比表面積を測定すると、280m<sup>2</sup>/gであった。

## 【0206】(2) 触媒の調製

実施例1(3)において、成分(A)として上記(1)で得られた触媒を用い、成分(B)としてジ-n-ブチルアルミニウムメトキシエトキシドの0.1mol/Lのヘキサン溶液を3.9mL (Al/Crモル比=1)、成分(C)としてトリ-n-ブチルアルミニウムの0.1mol/Lのヘキサン溶液を3.9mL (Al/Crモル比=1)それぞれ添加した以外は実施例1(3)と同様に触媒を調製した。触媒は6価のクロムが還元され緑色を示した。

## 【0207】(3) 重合

上記(2)で得られた触媒50mgを用い、重合温度を

100℃に変えた以外は全て実施例1(4)と同様に重合を行なった ( $H_c/E T c = 8.1 \times 10^{-4}$ )。その結果、35gのポリエチレンが得られた。触媒1g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は700g/g・hrであった。物性測定結果を表1に示す。実施例1に比べ、耐クリープ性およびESCRはあまり変わらないものの、活性が激減した。

## 【0208】比較例13

## (1) 成分(B)の合成

予め窒素置換した100mLのフラスコに、蒸留精製したヘキサン48mLおよび東ソー・アクゾ社製トリ-n-ブチルアルミニウム1.22mL (5mmol)を入れ、溶解させた。この溶液にモレキュラーシーブスで充分乾燥し、蒸留精製した和光純薬製脱水エタノール0.29mL (5mmol)をゆっくり滴下した。滴下終了後、加熱してヘキサンを還流させ、2時間反応させた。反応終了後、0.1mol/Lのジ-n-ブチルアルミニウムエトキシドのヘキサン溶液としてこのまま用いた。

## 【0209】(2) 触媒の調製および重合

ジ-n-ブチルアルミニウムメトキシエトキシドの代わりに、成分(B)として上記(1)で合成したジ-n-ブチルアルミニウムエトキシドの0.1mol/Lのヘキサン溶液を3.9mL (Al/Crモル比=1)添加した以外は全て実施例1(3)と同様に触媒を調製し、重合温度を100℃に変えた以外は全て実施例1(4)と同様に重合を行なった ( $H_c/E T c = 8.1 \times 10^{-4}$ )。その結果、165gのポリエチレンが得られた。触媒1g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は3300g/g・hrであった。物性測定結果を表1に示す。比較例1および2に比べESCRが向上するものの、実施例1に比べ耐クリープ性およびESCRが劣っていた。

## 【0210】比較例14

成分(B)としてジ-n-ブチルアルミニウムメトキシエトキシドの代わりに変性有機アルミニウム化合物として東ソー・アクゾ社製ブチル化メチルアルモキサン(商品名MMAO)の0.1mol/Lのヘキサン溶液を3.9mL (Al/Crモル比=1)、成分(C)としてトリ-n-ブチルアルミニウムの代わりにヒドロカルビルアルミニウムヒドロカルビルオキシドとして東ソー・アクゾ社製ジエチルアルミニウムエトキシドの0.1mol/Lのヘキサン溶液を3.9mL (Al/Crモル比=1)をそれぞれ添加した以外は全て実施例1(3)と同様に触媒を調製し、1-ヘキセンの導入量を6g、重合温度を105℃に変えた以外は全て実施例1(4)と同様に重合を行なった ( $H_c/E T c = 8.9 \times 10^{-4}$ )。その結果、50gのポリエチレンが得られた。触媒1g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は1000g/g・hrであった。物性測定結果を表1に示す。実施例1に比べ活性が大幅に低下し、ESCRはあまり変わらないものの、実施例1に比べ耐クリープ性が劣っていた。

【0211】

【表1】

表 1

実施例 番号	成分(A)			成分(B)		成分(C)	
	構成	焼成活性 化温(℃)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	種類	Al/Cr モル比	種類	Al/Cr モル比
1	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	140	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	1	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
2	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	140	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CHOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )	1	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
3	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	140	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> )	1	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
4	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	140	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	1	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
5	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	140	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	1	Et <sub>3</sub> Al	1
6	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	140	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	1	i-Bu <sub>3</sub> Al	1
7	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	140	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	1	n-Hx <sub>3</sub> Al	1
8	P-6/CrO <sub>3</sub>	500	150	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	1	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
9	P-6/CrO <sub>3</sub>	700	140	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	1	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
10	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	140	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	2	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
11	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	140	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	1	n-Bu <sub>3</sub> Al	2
12	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	140	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	2	n-Bu <sub>3</sub> Al	2
13	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	140	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	1	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
14	HA30W	600	120	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	1	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
15	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	140	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	1	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
16	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	140	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	1	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
17	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	140	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	2	n-Bu <sub>3</sub> Al	2
18	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	140	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	1	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
比較例 1	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	140	—	0	—	0
比較例 2	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	140	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	1	—	0
比較例 3	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	140	—	0	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
比較例 4	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	140	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	1	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
比較例 5	P-10/CrO <sub>3</sub>	600	290	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	2	n-Bu <sub>3</sub> Al	2
比較例 6	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	140	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	0.05	n-Bu <sub>3</sub> Al	0.05
比較例 7	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	140	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	5	n-Bu <sub>3</sub> Al	5
比較例 8	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	140	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	1	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
比較例 9	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	140	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	1	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
比較例 10	HA30W	600	120	—	0	—	0
比較例 11	HA30W	600	120	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	1	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
比較例 12	969ID	600	280	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	1	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
比較例 13	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	140	Et <sub>2</sub> Al(OEt)	1	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
比較例 14	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	140	MMAO	1	Et <sub>2</sub> Al(OEt)	1

P-6 : シリカ(比表面積 450m<sup>2</sup>/g、細孔体積 1.3cm<sup>3</sup>/g、平均粒径 40 μm)HA30W : カム触媒(カム担持量=1.0%、比表面積 500m<sup>2</sup>/g、細孔体積 1.5cm<sup>3</sup>/g、平均粒径 70 μm)P-10 : シリカ(比表面積 300m<sup>2</sup>/g、細孔体積 1.5cm<sup>3</sup>/g、平均粒径 40 μm)969ID : フリップス触媒(カム担持量=1.0%、比表面積 310m<sup>2</sup>/g、細孔体積 1.2cm<sup>3</sup>/g、平均粒径 80 μm)

【0212】

【表2】

表 1 (続き)

実施例 番号	水素分圧 (MPa)	Hc/ETc (又は Hp/ETp)	重合温度 (℃)	1-ヘキセン 添加量(g)	その他条件
1	0.1	$8.4 \times 10^{-4}$	102	4	
2	0.1	$8.4 \times 10^{-4}$	102	4	
3	0.1	$8.4 \times 10^{-4}$	102	4	
4	0.1	$8.4 \times 10^{-4}$	102	4	
5	0.1	$8.4 \times 10^{-4}$	102	4	
6	0.1	$8.4 \times 10^{-4}$	102	4	
7	0.1	$8.4 \times 10^{-4}$	102	4	
8	0.3	$2.7 \times 10^{-3}$	105	2.5	
9	0.1	$7.6 \times 10^{-4}$	95	4	
10	0.1	$8.1 \times 10^{-4}$	100	6	
11	0.1	$8.9 \times 10^{-4}$	105	0.2	
12	0.1	$8.9 \times 10^{-4}$	105	1	
13	0.3	$7.9 \times 10^{-4}$	98	6	
14	0.1	$8.4 \times 10^{-4}$	102	4	
15	0.017	$1.2 \times 10^{-2}$ *	105	3	気相重合
16		1 段目 $8.3 \times 10^{-4}$ 2 段目 $8.5 \times 10^{-4}$	1 段目 101 2 段目 103	1-ヘキセン/エチレン 重量比=0.13	二段重合
17	0.1	$8.9 \times 10^{-4}$	105	1	有機アルミニウムを 重合時添加
18	0.1	$8.4 \times 10^{-4}$	102	4	触媒をすぐに乾燥 せず 96hr 放置
比較例 1	0.1	$8.4 \times 10^{-4}$	102	5	
比較例 2	0.1	$8.4 \times 10^{-4}$	102	4	
比較例 3	0.1	$8.4 \times 10^{-4}$	102	4	
比較例 4	0	0	103	4	
比較例 5	0.1	$8.1 \times 10^{-4}$	96	0.2	
比較例 6	0.1	$8.5 \times 10^{-4}$	103	4	
比較例 7	0.1	$7.0 \times 10^{-4}$	90	0.2	
比較例 8		$8.1 \times 10^{-7}$	102	4	
比較例 9	1.5	$1.3 \times 10^{-2}$	95	6	
比較例 10	0.1	$8.4 \times 10^{-4}$	102	5	
比較例 11	0	0	103	4	
比較例 12	0.1	$8.1 \times 10^{-4}$	100	4	
比較例 13	0.1	$8.1 \times 10^{-4}$	100	4	
比較例 14	0.1	$8.9 \times 10^{-4}$	105	6	

\*印は Hp/ETp、他は Hc/ETc の値を示す。

【0213】

【表3】



表 1 (続き)

実施例 番号	活性 (g/g・hr)	HL-MFR (g/10min)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	Mn (×10 <sup>4</sup> )	Mw (×10 <sup>4</sup> )	Mw/Mn	破断時間 (hr)	ESCR (hr)
1	3400	6.1	0.944	2.1	35.2	16.8	74	420
2	3100	6.3	0.944	2.0	34.9	17.5	75	420
3	3200	5.9	0.943	2.2	37.8	17.2	76	410
4	3300	6.2	0.942	2.1	35.3	16.8	74	430
5	3300	6.2	0.944	2.1	37.8	18.0	72	440
6	3400	6.0	0.944	2.2	38.7	17.6	73	430
7	3200	6.1	0.943	2.0	34.0	17.0	74	410
8	2800	5.8	0.942	1.8	35.6	19.8	78	440
9	3000	6.3	0.942	2.8	35.4	12.6	66	400
10	2800	6.3	0.944	2.3	40.9	17.8	74	420
11	3800	5.9	0.944	2.2	39.6	18.0	72	420
12	2700	5.8	0.944	1.8	36.0	20.0	76	440
13	3000	6.1	0.943	2.0	34.6	17.3	74	420
14	3300	6.3	0.944	2.1	35.6	17.0	75	410
15	3200	6.1	0.943	2.4	35.4	14.8	72	400
16	1 段目 3600 2 段目 3300	6.0	0.943	1.8	36.8	20.4	80	460
17	1400	5.8	0.943	1.6	35.2	22.0	72	410
18	1200	5.9	0.944	1.9	35.4	18.6	70	400
比較例 1	2600	5.9	0.944	2.2	35.8	16.3	25	140
比較例 2	1700	6.1	0.943	2.1	35.6	17.0	24	140
比較例 3	4800	6.0	0.944	2.0	34.8	17.4	26	240
比較例 4	3500	6.3	0.944	2.3	36.7	16.0	24	160
比較例 5	800	6.2	0.943	1.5	35.0	23.3	70	390
比較例 6	2700	6.0	0.942	2.3	36.0	15.7	30	170
比較例 7	600	5.8	0.942	1.2	34.9	29.1	72	400
比較例 8	3500	6.1	0.943	2.4	36.6	15.3	32	160
比較例 9	900	5.7	0.943	2.5	36.4	14.6	72	410
比較例 10	2500	5.7	0.944	2.2	36.3	16.5	30	140
比較例 11	3400	6.0	0.942	2.0	35.5	17.8	25	160
比較例 12	700	5.9	0.943	2.1	34.8	16.6	65	380
比較例 13	3300	6.2	0.944	2.1	35.8	17.0	26	240
比較例 14	1000	6.1	0.943	1.2	35.2	29.3	22	400

## 【0214】

【発明の効果】本発明の方法に従い、固体クロム触媒成分（フィリップス触媒）、ジアルキルアルミニウム官能基含有アルコキシドおよびトリアルキルアルミニウムからなる触媒を用い、水素をエチレンと共存させて重合を行なうことにより、耐クリープ性およびESCRに優れ、特にブロー成形製品に適し、なかんずく大型ブロー

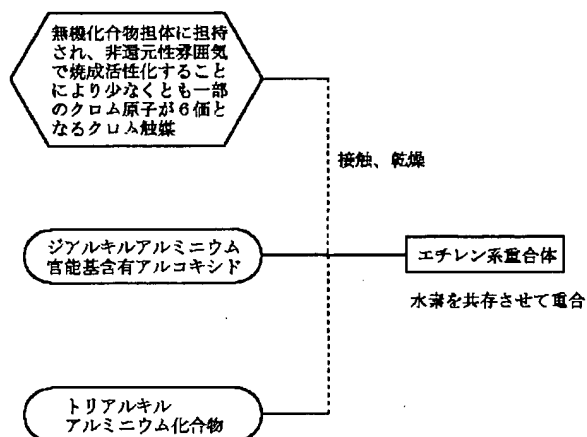
成形製品に適したエチレン系重合体を効率的に製造することができる。

## 【0215】

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のエチレン系重合体製造用触媒調製のフローチャート図である。

【図1】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J028 AA01A AB00A AC42A AC43A  
BA01A BA01B BA02A BB01A  
BB01B BB02A BC15A BC15B  
BC24A BC24B BC28A BC28B  
CA25A CA27A CA28A CA29A  
DB06A EB02 EB04 EB05  
EB07 EB08 EB09 EB10 EC01  
EC02 FA04 FA09 GA01 GA05  
GA06 GA07 GA08 GB01